PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/03372
C09K 17/20, E21B 43/02, C09K 17/14	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Februar 1995 (02.02.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02284

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1994 (12.07.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 24 474.2 21. Juli 1993 (21.07.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: RITTER, Wolfgang [DE/DE]; Am Bandenfeld 74, D-42781 Haan (DE). VON TAPAVICZA, Stephan [DE/DE]; Thomas-Mann-Strasse 12, D-40699 Erkrath 2 (DE). MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Sperberstrasse 5, D-40789 Monheim (DE). BÜSCHING, Hartmut [DE/DE]; Glissen 49, D-31604 Raddestorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: USE OF SELECTED POLYVINYL ACETATE DISPERSIONS FOR SOLIDIFYING THE SURFACE OF SAND AND/OR EARTH

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG AUSGEWÄHLTER POLYVINYLACETAT-DISPERSIONEN FÜR DIE OBERFLÄCHENVERFESTIGUNG VON SAND UND/ODER ERDREICH

(57) Abstract

The description relates to the use of glycerine triesters with lower aliphatic mono-carboxylic acids, citric acid triesters with lower aliphatic monofunctional alcohols and/or epoxidised triglycerides of at least olefinically unsaturated fatty acids as bio-degradable softeners in aqueous polyvinyl acetate dispersions for use in solidifying the surface of sand and/or earth.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von Triestern des Glycerins mit niederen aliphatischen Monocarbonsäuren, Citronensäuretriestern mit niederen aliphatischen monofunktionellen Alkoholen und/oder epoxidierten Triglyceriden wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigter Fettsäuren als biologisch abbaubare Weichmacher in wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen für deren Einsatz zur Oberflächenverfestigung von Sand und/oder Erdreich.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verwendung ausgewählter Polyvinylacetat-Dispersionen für die Oberflächenverfestigung von Sand und/oder Erdreich

Die erfindungsgemäße Lehre betrifft die Oberflächenverfestigung von Böden und/oder Sanden - im nachfolgenden auch als Erdreich bezeichnet - durch Auftrag und Eintrag einer wäßrigen Polymerdispersion auf beziehungsweise in die Erdreichoberflächenschichten. Das Wasser des eingetragenen Imprägniermittels trocknet in vergleichsweise kurzer Zeit auf, die zurückbleibende Polymerphase verfestigt die beispielsweise körnige Struktur des imprägnierten Erdreichs, ohne dabei die Wasserdurchlässigkeit dieser Schichten in unzumutbarer Weise zu beeinträchtigen. Eine solche Oberflächenverfestigung beschränkt sich nicht auf Erdreich im engeren Sinne. Auch die entsprechende Stabilisierung von anderen Oberflächenbereichen, die beispielsweise gegen Winderrosion geschützt werden müssen, fällt in die Lehre des erfindungsgemäßen Handelns. Als Beispiele seien hier benannt: Abraumhalden mit oder ohne Auftrag einer Abdeckung durch Mutterboden und dergleichen.

Entwicklung und Praxis beschäftigen sich seit Jahrzehnten mit der auch der Erfindung zugrundeliegenden Konzeption, partikuläre Feststoffe miteinander verklebende synthetische Kunststoffe in Form ihrer wäßrigen Dispersionen beziehungsweise Emulsionen auf die zu verfestigenden Flächen aufzutragen und dort aufzutrocknen. Besondere praktische Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen zu - im nachfolgenden auch als PVAc-Dispersionen bezeichnet. Beispielhaft sei auf die folgenden Veröffentlichungen verwiesen: A. Kullmann et al. in "Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde", 22. Band, Heft 11 (1978), Seiten 713 bis 719 (Chemical Abstracts 91 (5):38081u). Neben Polyvinylacetat werden als brauchbare Binder beschrieben: Butadiene-Styrol-Latex,

ein Harnstoff/Formaldehyd-Polymer und eine Bitumenemulsion. Die Stabilisierung von Dünensand in entsprechender Weise gegen Regenbewitterung ist Gegenstand der Veröffentlichung D. Gabriels et al. in "Soil Science", Vol 118, No. 5 (1974), Seiten 332 bis 338 (Chemical Abstracts 82 (15):96945d). Auch hier ist ein Bindersystem auf Polyvinylacetatbasis unter den bevorzugten Arbeitsmitteln angegeben. Aus den weiteren weltweit durchgeführten Arbeiten sei lediglich beispielhaft auf einige Patentschriften verwiesen, siehe in diesem Zusammenhang US-A-4072020, US-A-3887506, Chemical Abstracts 85 (21):158730c (= HU-A-11654) sowie ZA-A-7501787.

Der Anforderungs- beziehungsweise Aufgabenkatalog für eine solche Verfestigung der Erdreichoberfläche kann außerordentlich vielgestaltig sein. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sei eine Reihe der in der Praxis geforderten Eigenschaften aufgezählt: Das Material sollte widerstandsfähig wenigstens gegen Fußgängerverkehr sein, es darf durch die jeweils vorliegenden Temperaturen, die Luftfeuchtigkeit und den Regen - für den jeweils beabsichtigten Zeitraum - nicht beeinträchtigt werden, es muß auch gegenüber hohen Windgeschwindigkeiten widerstandsfähig sein. Das aufzutragende Material sollte nicht entflammbar sein und bei Lagerung sowie während und nach der Anwendung keine Feuergefahr oder Explosionsgefahr darstellen. Bei Transport und Verarbeitung sollten möglichst keine außergewöhnlichen Schutzmaßnahmen getroffen oder Schutzkleidung getragen werden müssen. Die ausgehärtete Kunststoffimprägnierung sollte auf keimende Pflanzen, auf wachsende Pflanzen und auf Tiere keine giftige Wirkung ausüben und dabei möglichst farblos oder transparent sein. Unter Berücksichtigung dieser und weiterer Anforderungen kann zum heutigen Wissensstand zusammengefaßt werden:

1. PVAc-Homopolymer-Dispersionen sind grundsätzlich als Bindemittel geeignet. Ohne Mitverwendung von Weichmachern ergeben sie allerdings einen derart spröden Zusammenhalt der imprägnierten

Schichten des Erdreichs, daß wesentliche Gebrauchsanforderungen nicht erfüllt werden.

2. Durch Zusatz von unter Normalbedingungen fließfähigen Weichmachern kann der Mangel zu (1) aufgefangen werden. In der Praxis bewährt hat sich als Weichmacher insbesondere das Di-butylphtalat. Damit weichgemachte PVAc-Homopolymerisate ergeben einen festen Zusammenhalt, dieser Weichmacher ist allerdings nicht abbaubar.

3. Innerlich weichgemachte Polymer-Dispersionen (Poly-vinylacetat--co-Di-butylmaleinat) ergeben einen festen Zusammenhalt, sind aber ebenfalls nicht abbaubar.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Aufgabe aus, PVAc-Homopolymer-Dispersionen für den beschriebenen Einsatzzweck mit Weichmachern auszurüsten, die einerseits das vielgestaltige technische Anforderungsprofil erfüllen, zum anderen aber darüber hinaus bioverträglich sind und insbesondere ihrerseits abgebaut werden können. Zugrunde liegt hier das Fachwissen, daß PVAc-Homopolymere grundsätzlich bioverträglich und abbaubar sind, wenn auch der Abbau dieses Polymeren vergleichsweise langsam vor sich geht. Zur einschlägigen Literatur siehe beispielsweise H. Kastien et al. "Der quantitative mikrobiologische Abbau von Lackkunstharzen und Polymerdispersionen", "farbe + lack", 98. Jahrgang, 7/1992, Seiten 505-508. Zielvorstellung der Erfindung ist damit im engeren Sinne, bisher nicht beschriebene Kombinationen von PVAc-Homopolymer-Dispersionen und bioverträglichen Weichmachern zu schaffen, die das vielgestaltige technische Anforderungsprofil der Erdreichoberflächenbefestigung erfüllen, gleichzeitig aber als Ganzes den natürlichen Abbauprozessen unterliegen. Die dann weiterführende Verfestigung der betroffenen Erdreichflächen kann in an sich bekannter Weise durch zwischenzeitlich stattgefundene Pflanzenwachstumsprozesse stattfinden, so daß die zunächst aufge-

tragene und unmittelbar wirksame synthetische Befestigung der Erdreichoberfläche durch das jetzt hinreichend weit vorangeschrittene Pflanzenwachstum übernommen wird und letztlich die synthetische Anfangshilfe durch natürliche Abbauprozesse völlig verschwindet.

Biologisch akzeptable Weichmacher für PVAc-Dispersionen sind an sich grundsätzlich bekannt, nicht bekannt ist jedoch ihr Einsatz im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung solcher Kombinationen zur Befestigung von Erdreichoberflächen. Die einschlägige Literatur zur Weichmacher-Modifikation in PVAc-Polymeren bei ihrem Einsatz auf dem hier angesprochenen Gebiet der Oberflächenverfestigung zeigt, daß hinreichend sichere Aussagen zur Erfüllung des vielgestaltigen Anforderungsprofils bei dem Weichmacheraustausch nicht möglich sind. Verwiesen wird auf die Veröffentlichung D.F. Anderson et al., U.S. Nat. Techn. Inform. Serv., AD Rep., No. 732484, Avail. NTIS; Govt. Rep. Announce, (U.S.) 1972, 72 (1), 75 (Chemical Abstracts 76 (24):141689n). Ausgehend von der an sich befriedigenden Kombination von PVAc-Homopolymer mit Di-butylphtalat als Weichmacher wird versucht, mit einer Vielzahl anderer an sich bekannter Weichmacherkomponenten in der Summe befriedigende Produkteigenschaften einzustellen. Schon bezüglich der Grundanforderungen an die hinreichende Elastizität des Filmes gelingt das nur in dem Sonderfall der Verwendung von Weichmachern auf Basis von Oligo-Ethylenglykolderivaten. Alle anderen dort untersuchten Weichmachertypen führen zu einer nicht akzeptablen Versprödung des PVAc-Films.

Entsprechende Arbeitsergebnisse liegen der im nachfolgenden geschilderten Lehre der Erfindung zugrunde. Aus der an sich großen Klasse insbesondere naturstoffbasierter Wertstoffe mit Weichmachereigenschaften haben sich nur drei Vertreter als brauchbare Hilfsmittel im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung erwiesen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der erfindungsgemäßen Lehre ist dementsprechend die Verwendung von Triestern des Glycerins mit niederen aliphatischen Monocarbonsäuren, die Verwendung von Citronensäuretriestern mit niederen aliphatischen monofunktionellen Alkoholen und/oder die Verwendung von epoxidierten Triglyceriden wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigter Fettsäuren als biologisch abbaubare Weichmacher in wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen für deren Einsatz zur Oberflächenverfestigung von Sand und/oder Erdreich.

Einzelheiten zur Erfindung

Drei naturstoffbasierte niedermolekulare Weichmachertypen haben sich für die Erfüllung des erfindungsgemäßen Anforderungsprofils als geeignet erwiesen.

Die erste Gruppe umfaßt Triester des Glycerins mit niederen aliphatischen Monocarbonsäuren. Besonders geeignet sind entsprechende Glycerintriester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen und insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen im Molekül. Ein besonders wichtiger Vertreter ist hier das Triacetin. Die der Erfindung zugrundeliegenden Arbeiten haben gezeigt, daß schon durch sehr geringe Zugabemengen des Triacetins zum PVAc-Homopolymeren eine für den erfindungsgemäßen Anwendungszweck hinreichende Erweichung des PVAc-Filmes erreicht werden kann, so daß die mit diesem Gemisch getränkten und durch Auftrocknung des ursprünglich mit eingetragenen Wassers verfestigten Sand- beziehungsweise Erdreichformationen nicht verspröden und damit beispielsweise begehbar sind.

Die zweite Gruppe erfindungsgemäß geeigneter Weichmacher ist durch Citronensäuretriester repräsentiert. Dabei kann die Citronensäure als solche, aber auch in der Form der an ihrer Hydroxylgruppe acy-

lierten Variante vorliegen. Als esterbildende Alkohole zur Umsetzung mit den Carboxylgruppen der Citronensäure eignen sich insbesondere monofunktionelle aliphatische Alkohole mit 2 bis 6 C-Atomen und vorzugsweise entsprechende Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen. Sowohl in dieser Stoffklasse wie in der zuvor angegebenen Stoffklasse der Glycerintriester mit aliphatischen Monocarbonsäuren kann durch Wahl der Kettenlänge des jeweils zur Veresterung herangezogenen monofunktionellen Bestandteils Einfluß auf die Flüchtigkeit und damit auf die Siedetemperatur der Weichmacherkomponente genommen werden. Im Falle der hier betroffenen Citronensäureester ist eine weitere Variationsmöglichkeit über die Kettenlänge des gegebenenfalls an die Hydroxylgruppe der Citronensäure gebundenen Acylrestes möglich. Hier kommen entsprechende Reste von monofunktionellen insbesondere gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 10 C-Atomen, gegebenenfalls aber auch Reste entsprechender Säuren mit noch höherer Kohlenstoffzahl in Betracht. Die Lehre der Erfindung eröffnet hier die Möglichkeit, einen möglichen Weichmacherverlust unter Extrembedingungen - beispielsweise bei extremer Sonneneinstrahlung - und damit eine Versprödung der ausgebildeten Filmschichten zu begrenzen.

Die dritte Weichmacherklasse im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ist durch die epoxidierten Triglyceride wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigter Fettsäuren repräsentiert. Die aus praktischen und wirtschaftlichen Gründen wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind epoxidiertes Rüböl und epoxidiertes Sojaöl, die als Handelsprodukte beispielsweise von der Anmelderin für die verschiedenartigsten Anwendungszwecke auf den Markt gebracht und vorgeschlagen sind. Gerade an dieser Unterklasse der erfindungsgemäß eingesetzten Weichmacher ist der Auswahlcharakter der erfindungsgemäßen Lehre sehr deutlich zu erkennen: Triglyceridester gesättigter und/oder ungesättigter Fettsäuren, insbesondere unter Normalbedingungen als Öle vorliegende entsprechende Triglyceride natürlichen Ursprungs, geben keine hinreichende Weichmacherwirkung in Abmischung mit PVAc-Homopolyme-

ren. In nicht vorhersehbarer Weise wird durch die Epoxidierung wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigter Triglyceride dieser Art und insbesondere durch Epoxidierung des Rüböls ein Weichmacher geschaffen, der dem komplexen Anforderungskatalog entspricht, die hier gestellten Bedingungen erfüllt und gleichzeitig als Naturstoff natürlichen Abbauprozessen unterliegt.

Die zur Einstellung des Anforderungsprofils benötigte Menge an Weichmacher in den erfindungsgemäß verwendeten Arbeitsmitteln ist beschränkt. Im allgemeinen geben Weichmachermengen von etwa 1 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 3 bis 10 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf die etwa 50 Gew.-%ige PVAc-Homopolymer-Dispersion - hinreichende Ergebnisse. Besonders wichtig können Zusatzmengen im Bereich von etwa 5 bis 8 Gew.-% Weichmacher sein. Hier wird ein bereits angesprochener Vorteil der erfindungsgemäßen Lehre ersichtlich: Ein unter Extrembedingungen beispielsweise der Sonneneinstrahlung eintretender partieller Austrag an Weichmacher wirkt sich nicht unmittelbar negativ auf die Stoffeigenschaften des aufgetrockneten PVAc-Filmes in Abmischung mit der verfestigten Bodenmasse aus. Selbst bei einer vergleichsweise starken Verarmung der Imprägnierung an Weichmacher ist doch immer die hinreichende Flexibilisierung der verfestigten Schicht gewährleistet. Möglicherweise wirkt sich hier die Strukturähnlichkeit des Weichmachermoleküls mit der Struktureinheit des PVAc-Homopolymeren in dem Sinne positiv aus, daß durch eine besonders innige Penetration des Weichmachers in das Polymerenmolekül der angestrebte Effekt auch im Bereich geringer Weichmacherkonzentrationen erhalten bleibt.

Die in der Praxis einzusetzenden PVAc-Dispersionen sind die bekannten wäßrigen Zubereitungen, deren PVAc-Feststoffgehalt beispielsweise im Bereich von ca. 10 bis 65 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von ca. 35 bis 60 Gew.-% liegen kann. In der bisherigen Praxis des Auftrages von wäßrigen PVAc-Dispersionen wird häufig mit entspre-

chenden Feststoffgehalten im Bereich von 50 bis 60 Gew.-% gearbeitet. Grundsätzlich kann auch im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre davon Gebrauch gemacht werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß auch weitere Zusatzstoffe der erfindungsgemäß ausgewählten wäßrigen Imprägnier- und Bindemittelmassen biologisch abbaubar und damit bioverträglich sind. Hier sieht die Erfindung insbesondere die Mitverwendung von biologisch abbaubaren Schutzkolloiden zur Stabilisierung der wäßrigen PVAc-Dispersionen vor. Geeignete Schutzkolloide sind einerseits Polyvinylalkohol, andererseits aber auch Stärke und/oder wasserlösliche Stärkederivate, wobei die Stärke auch einem partiellen Molgewichtsabbau unterworfen sein kann. Grundsätzlich gilt allerdings insbesondere im Fall der Stärke und/oder wasserlöslichen Stärkederivate als Schutzkolloide, daß durch Einsatz zu großer Mengen dieser wasserlöslichen Komponenten eine Gefährdung der Filmstabilität gegen Errosion durch Beregnung und damit ein zu rascher Filmabbau verbunden sein kann. Es ist dementsprechend erfindungsgemäß bevorzugt, die Einsatzmengen der Schutzkolloide beziehungsweise Emulgatoren derart einzuschränken, daß die hinreichende Festigkeit des PVAc-Überzugs gegen die Bewitterungseinflüsse erhalten bleibt. Üblicherweise liegen hier die Mengen der Schutzkolloide beziehungsweise Emulgatoren bei höchstens etwa 5 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 0,5 bis 3 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf PVAc-Feststoff.

Im übrigen kann auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns von den technischen Elementen Gebrauch gemacht werden die im einschlägigen Stand der Technik zur Ausbildung entsprechender Oberflächenfilme entwickelt worden sind. Beispielhaft sei hier auf die Mitverwendung von wachstumsfördernden Wirkstoffen, insbesondere Hilfsstoffen mit Düngemittelcharakter und/oder auf die Mitverwendung von bevorzugt feinteiligem partikulärem Feststoffgut in der fließfähigen

Zubereitung verwiesen. Im dem zuletzt angesprochenen Fall sieht der Stand der Technik bekanntlich insbesondere die Mitverwendung von feinteiligen Feststoffen auf Naturstoffbasis wie Holzmehl, Strohpartikel, Getreideschalen und dergleichen vor, um auf diese Weise die Entstehung lokaler Durchbruchsstellen zur weitergehenden Förderung des Pflanzenwachstums zu ermöglichen, ohne dabei den Gesamtzusammenhalt der verfestigten Schicht zu gefährden. In an sich bekannter Weise kann der Auftrag der bodenverfestigenden wäßrigen Wirkstoffzubereitung mit dem Auftrag von Pflanzensamen erfolgen. Die entsprechende Ausrüstung des Bodens kann aber auch unabhängig von der Verfestigung vor oder nach dem Auftrag der erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitung auf PVAc-Basis erfolgen. Die aufgetragene Menge der wäßrigen Wirkstoffsuspension wird von einer Mehrzahl von Faktoren bestimmt, lediglich beispielhaft sei hier verwiesen auf die Penetrationsbereitschaft der oberen Erdschicht, auf die angestrebte Zielvorstellung und insbesondere Dauer der Verfestigung und die zu erwartenden witterungsbedingten Einflüsse in dem Zeitraum, in dem der hinreichend sichere Zusammenhalt der verfestigten Oberflächenschichten des Bodens gewährleistet sein soll. Im allgemeinen wird die Eintragstiefe der wäßrigen PVAc-Dispersion in den Boden im Bereich von maximal einigen Zentimetern liegen, wobei üblicherweise Eintragstiefen im Bereich von etwa 0,5 bis 3 cm und insbesondere etwa 1 bis 2 cm hinreichend sind. In vielen Anwendungsfällen ist aber auch schon die Bodenverfestigung in einer Tiefe unter 1 cm voll ausreichend.

B e i s p i e l e

Unter Einsatz einer handelsüblichen PVAc-Dispersion (ca. 50 Gew.-%ig) - Handelsprodukt VP 4239/278 B (Schutzkolloid Polyvinylalkohol) der Firma Cordes - werden Abmischungen mit 5 Gew.-% beziehungsweise 10 Gew.-% - bezogen auf wäßrige Dispersion - der nachfolgend angegebenen Weichmacher hergestellt. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

Herstellen der Dispersionen:

In die Dispersion wird der Weichmacher unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Es wird 10 min nachgerührt.

Bedingung: IKA-Rührer mit Flügelrührer, U = 900 min^{-1}

Die weichmacherhaltigen Dispersionen werden zu Filmen aufgezogen und die getrockneten Filme beurteilt.

Herstellen der Folien:

Die Dispersion-/Weichmachermischung wird in einem Rakel auf eine Teflonplatte ausgezogen (bei den Ansätzen mit Glycerin wird der Film auf Polyethylen gezogen). Bei Raumtemperatur werden die Folien getrocknet.

Bedingung: Rakel = 400 µm
Dauer der Trocknung: 4 - 6 h

Die nachfolgenden Weichmacher wurden dabei eingesetzt:

1) Triacetin

2) Acetylbutylricinoleat
3) Rübölfettsäuremethylester
4) Ricinenfettsäuremethylester
5) Glycerin
6) Triethylcitrat
7) Acetyltriethylcitrat
8) Tributylcitrat
9) Rüböl
10) Rübölethylhexylester
11) epoxidiertes Sojaöl (Handelsprodukt EDENOR D81)

Die mit diesen Weichmachern hergestellten Folien werden bezüglich Flexibilität, Wasserlöslichkeit und Kohäsion beurteilt. Die zum Einsatz kommende Dispersionsabmischung wird nach einer Standzeit von jeweils mehr als 14 Tagen auf Stabilität und Homogenität geprüft.

Brauchbare Ergebnisse im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung werden lediglich beim Einsatz der nachfolgenden Weichmacher erhalten:

1) Triacetin
6) Triethylcitrat
7) Acetyltriethylcitrat
8) Tributylcitrat
11) epoxidiertes Sojaöl

Im einzelnen gilt dabei:

Die Stabilität und Homogenität der erfindungsgemäßen Dispersionsabmischungen sind sowohl beim Zusatz von 5 Gew.-% Weichmacher als beim Zusatz von 10 Gew.-% Weichmacher nach mehr als 14 Tagen jeweils sehr gut.

Eine Wasserlöslichkeit des aufgetrockneten Filmes ist in keinem Fall gegeben. Die Flexibilität der Filme ist im Fall der erfindungsgemäßen Weichmacher beim Zusatz von 10 Gew.-% in allen Fällen "sehr weich". Bei dem Einsatz von 5 Gew.-% ist im Falle des Acetyltriethylcitrats ebenfalls die Flexibilitätsbeurteilung "sehr weich". Bei dieser Zusatzmenge ist in allen anderen Fällen die Beurteilung der Flexibilität "weich".

Die Kohäsion der Filme ist in allen Fällen sehr gut. Beim Zusatz von 10 Gew.-% der Weichmacher und im Fall des Acetyltriethylcitrats auch beim Zusatz von 5 Gew.-% läßt sich der Film unter Krafteinwirkung dehnen, bevor die Folie reißt. Der Zusatz von 5 Gew.-% der restlichen Weichmacher im Sinne der erfindungsgemäßen Verbindung führt zu einer derartigen Kohäsion, daß der Film nur bei hohem Kraftaufwand reißt.

Mit den wäßrigen PVAc-Dispersionen, die Weichmacher im Sinne der erfindungsgemäßen Definition enthalten, lassen sich Sandschichten bewitterungsstabil und begehungsfest abbinden.

Anwendungsbeispiele

1) Verfestigung von Sandoberflächen
Mit der vorstehend angegebenen PVAc-Dispersion VP4239/278B wurden - unter Zusatz unterschiedlicher Weichmacher bzw. Weichmacher-Mengen - Versuche zur Oberflächenverfestigung von Sandproben durchgeführt. Es wurden jeweils PVAc-Dispersionen mit den folgenden Zusätzen eingesetzt:

1.1) Ohne Zusatz eines Weichmachers (Vergleichsversuch)
1.2) Mit 2 Gew.-% Triacetin
1.3) Mit 5 Gew.-% Triacetin

1.4) Mit 10 Gew.-% Triacetin

1.5) Mit 10 Gew.-% epoxidiertem Sojaöl (EDENOR D81)

1.6) Mit 10 Gew.-% Dibutylphthalat (Vergleichsversuch).

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt: Es wurden die Oberflächen von jeweils gleichartigen Sandproben mit jeweils gleichen Mengen von 10 Gew.-%igen Lösungen der vorstehend angegebener Dispersionen behandelt. Anschließend wurde die jeweils benötigte Aushärtungszeit bei Umgebungstemperatur (ca. 20 bis 25 °C) ermittelt. Ergebnis: Es wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Proben festgestellt. Alle Proben benötigten eine Aushärtungszeit von mehr als 16 Stunden.

Anhand der ausgehärteten Proben wurden ferner die Wasseraufnahmefähigkeit und die Oberflächenelastizität derselben untersucht und visuell verglichen. Auch hierbei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Proben.

Die vorstehend geschilderten Testversuche wurden wiederholt, wobei jedoch jeweils eine 5 Gew.-%ige Lösung der angegebenen Dispersionen Verwendung fand. Im Hinblick auf die hierbei jeweils erzielte Oberflächenhärte der einzelnen Proben zeigten diejenigen, die mit Dispersionen mit einem Triacetin-Zusatz erhalten worden waren, ein generell besseres Verhalten, d.h. die Verfestigung der Sandoberflächen war insgesamt stärker. Hinsichtlich der Oberflächenelastizität der mit den Formulierungen gemäß 1.2 bzw. 1.3 (2 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% Triacetin-Zusatz) und der mit der Formulierung gemäß 1.4 (10 Gew.-% Triacetin-Zusatz) gewonnenen Proben waren geringfügige Unterschiede feststellbar.

2) Überprüfung von Witterungseinflüssen auf verfestigte Sandoberflächen

Für diese Versuche wurden jeweils die vorstehend angegebenen PVAc-Dispersionen mit einem Zusatz von 5 Gew.-% Triacetin in Form von 10 Gew.-%igen Lösungen eingesetzt. Als Versuchsflächen dienten jeweils Blechschalen, die mit 1500 g Sand in einer Schichtdicke von ca. 3 bis 4 cm gefüllt waren. Dies entspricht einer Oberfläche von ca. 740 cm^2. Die PVAc-Dispersion wurde jeweils mit einem Pinsel auf die Sandoberflächen aufgetragen. Die eingesetzte Menge betrug jeweils ca. 150 g und entsprach somit ca. 2000 g Ausgangs-Dispersion pro Quadratmeter Sandoberfläche. Die so behandelten Sandproben wurden nach einer Aushärtungszeit von 16 Stunden bei Umgebungstemperatur (20 bis 25 °C) wie folgt gelagert:

2.1) 4 Tage bei Umgebungstemperatur im Labor,
2.2) 12 Tage im Außenbereich mit künstlicher Bewässerung, hierbei war dem Sand zur Hälfte Mutterboden beigemischt,
2.3) 9 Tage im Außenbereich, mit Regentagen,
2.4) 4 Tage im Klimaschrank mit Umluft bei 10 °C,
2.5) 4 Tage im Trockenschrank ohne Umluft bei 40 °C.

Ergebnis: Die beim Versuch 2.1 resultierende Sandoberfläche war bei stärkerem Druck nachgiebig, d.h. elastischer. Die im Außenbereich gelagerten Proben gemäß Versuch 2.2 bzw. 2.3 wiesen nach Testende, trotz Regeneinwirkung, künstlicher Bewässerung und leichter Neigung während der Lagerung, keine merklichen Härteunterschiede auf; die Aushärtung der Sandoberflächen konnte generell als sehr gut bezeichnet werden. Bei Versuch 2.4 wurde ein ungleichmäßiges Aushärten der Sandoberfläche beobachtet; es zeigten sich Stellen ohne ausgehärtete Oberfläche. Dieser Effekt ist auf die bei diesem Versuch im Klimaschrank herrschende Umluft zurückzuführen, da diese eine sehr schnelle Trocknung der Sandoberfläche bedingt. Demgegenüber zeigte die Probe gemäß Versuch 2.5 (ohne Umluft) keinerlei Härteunter-

schiede der Sandoberfläche; vielmehr entsprach das hierbei erzielte Ergebnis denjenigen der Versuche 2.2 und 2.3.

3) Weitere praxisrelevante Versuche

Für diese Versuche wurde wiederum die vorstehend angegebene PVAc-Dispersion mit einem Zusatz von 5 Gew.-% Triacetin in Form einer 10 Gew.-%igen Lösung eingesetzt.

3.1) Begrünung

Analog Versuch 2 wurden Sandproben gefertigt, denen jedoch zur Hälfte Mutterboden beigemischt war (Verhältnis Sand : Mutterboden = 1 : 1). Diese Sandproben wurden mit einer PVAc-Dispersion behandelt, die zusätzlich Grassamen enthielt. Als Blindwert dienten hierbei Sandproben mit Grassamen, die nicht mit PVAc-Dispersion behandelt waren.

Ergebnis: Es zeigten sich keinerlei nennenswerte Unterschiede bezüglich des Graswachstums, der Dichte des Bewuchses und der Grasfarbe.

3.2) Vinylacetat-Gehalt in Eluaten

In einer Filternutsche wurde ein Sandbett aufgeschichtet, welches anschließend mit PVAc-Dispersion behandelt wurde. Die Aushärtungszeit betrug 16 Stunden bei Umgebungstemperatur (20 bis 25 °C). Über einen Zeitraum von 10 Tagen wurde anschließend pro Tag eine definierte Wassermenge auf das Sandbett gegeben und die jeweiligen Eluatproben (Probe 1 bis Probe 10) aufgefangen. Als Blindwert diente hierbei ein Eluat, das über ein entsprechendes unbehandeltes Sandbett gewonnen wurde.

Probe 9 (d.h. Eluatprobe am 9. Tag) wurde durch Headspace-GC untersucht, wobei diese Probe zur Quantifizierung mit Vinylacetat-Standard aufgestockt wurde. Der in dieser Probe ermittelte Vinylacetat-Gehalt betrug weniger als 1 ppm.

3.3) CSB- und TOC-Werte in Eluaten

In einigen der vorstehend beschriebenen Eluate wurden die Werte des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB-Werte) und des organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC-Werte) bestimmt. Die Bestimmung der CSB-Werte erfolgte gemäß DIN 38409H41/1, die der TOC-Werte gemäß DIN 38409 H3; bis zur Bestimmung wurden die Eluatproben im Kühlschrank (4 °C) aufbewahrt. Ergebnis:

	CSB[mg/l]	TOC[mg/l]
Probe 1	92,6	31,4
Probe 10	4,0*	2,7
Probe 2 bis 8 (Durchschnittswert der vereinigten Proben)	-	1,8
Blindwert 1	4,0*	3,8
Blindwert 10	1,0*	1,3

* bedeutet: Die Werte liegen im Fehlerbereich der Methoden.
Die mit Probe 1 ermittelten Werte sind offensichtlich auf den Umstand zurückzuführen, daß noch keine hinreichende Aushärtung erfolgt war; sie stellen jedoch durchaus keine kritischen Werte dar. Insgesamt gesehen können die ermittelten Werte als sehr positiv bezeichnet werden. Im Hinblick hierauf entfiel die Bestimmung des CSB-Wertes der vereinigten Proben 2 bis 8.

3.4) Außenversuche

Für die Außenversuche wurden Flächen von ca. 30 m^2 und einer Neigung von ca. 60 ° aus aufgeschüttetem Mutterboden sowie aus aufgeschüttetem Sand mit einer auf 1 : 8 verdünnten PVAc-Dispersion (5 Gew.-% Triacetin-Zusatz) mit Hilfe einer Spritzeinrichtung behandelt. Die Applikation mit ca. 2 kg Dispersion pro Quadratmeter Fläche erfolgte an einem November-Tag gegen 15.00 Uhr; die Beurteilung erfolgte nach Verfestigung am folgenden

Tag gleichfalls gegen 15.00 Uhr. Ergebnis: Trotz ungünstiger Witterungsbedingungen - Bodennebel am Morgen, Temperaturen in der Nacht bei ca. 4 bis 6 °C - resultierte eine ausgezeichnete Bodenverfestigung, welche auch nach einigen Tagen noch in der gleichen Weise gegeben war.

Patentansprüche

1. Verwendung von Triestern des Glycerins mit niederen aliphatischen Monocarbonsäuren, Citronensäuretriestern mit niederen aliphatischen monofunktionellen Alkoholen und/oder epoxidierten Triglyceriden wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigter Fettsäuren als biologisch abbaubare Weichmacher in wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen für deren Einsatz zur Oberflächenverfestigung von Sand und/oder Erdreich.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Glycerintriester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen im Molekül, und insbesondere Triacetin als Weichmacher verwendet werden.

3. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Citronensäuretriester mit aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen, als Weichmacher verwendet werden.

4. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß epoxidiertes Rüböl und/oder epoxidiertes Sojaöl als Weichmacher verwendet wird.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Weichmacher den wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen zugesetzt und dabei in Mengen von etwa 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 3 bis 10 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf eine ca. 50 Gew.-%ige wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion - verwendet werden.

6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen mit

Feststoffgehalten im Bereich von ca. 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von ca. 35 bis 60 Gew.-%, verwendet werden.

7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit biologisch abbaubaren Schutzkolloiden stabilisierte wäßrige Polyvinylacetat-Dispersionen zum Einsatz kommen, wobei Polyvinylalkohol und/oder Stärke und/oder wasserlösliche Stärkederivate bevorzugte Emulgatoren sein können, dabei vorzugsweise deren Einsatzmengen aber derart eingeschränkt sind, daß die hinreichende Festigkeit des Polyvinylacetatüberzuges auf dem Boden gegen Bewitterungseinflüsse erhalten bleibt.

8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die biologisch abbaubaren Schutzkolloide in Mengen bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,5 bis 3 Gew.-% - Gew.-% bezogen auf Polyvinylacetat-Feststoff - verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern...onal Application No
PCT/EP 94/02284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K17/20 E21B43/02 C09K17/14

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 6 C09K E21B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB,A,906 470 (W.A. SCHOLTEN'S CHEMISCHE FABRIEKEN) 19 September 1962 see page 1, line 48 - line 67 see page 2, line 2 - line 17 see page 2, line 36 - line 48 see page 2, line 75 - line 97	1,7
Y	US,A,4 072 020 (REVERTEX) 7 February 1978 cited in the application see column 1, line 19 - line 36 see claim 1; examples 3,5	1,7
Y	US,A,3 887 506 (R.L.HEWITT) 3 June 1975 cited in the application see column 2, line 3 - line 22 see column 3, line 39 - line 46	1,7

-/--

[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" 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" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 October 1994	19. 10. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Boulon, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Jnal Application No
PCT/EP 94/02284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-06810E & JP,A,56 161 462 (KURARAY) 11 December 1981 see abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 042 (C-005) 3 April 1980 & JP,A,55 016 074 (KYOKADO ENG.) 4 February 1980 see abstract	1,2
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-33585Y & JP,A,52 040 540 (NIPPON SYNTH. CHEM. K.K) 29 March 1977 see abstract	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. onal Application No
PCT/EP 94/02284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-906470		NONE	
US-A-4072020	07-02-78	NONE	
US-A-3887506	03-06-75	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02284

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K17/20 E21B43/02 C09K17/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09K E21B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB,A,906 470 (W.A. SCHOLTEN'S CHEMISCHE FABRIEKEN) 19. September 1962 siehe Seite 1, Zeile 48 - Zeile 67 siehe Seite 2, Zeile 2 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 36 - Zeile 48 siehe Seite 2, Zeile 75 - Zeile 97 ---	1,7
Y	US,A,4 072 020 (REVERTEX) 7. Februar 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 19 - Zeile 36 siehe Anspruch 1; Beispiele 3,5 ---	1,7
Y	US,A,3 887 506 (R.L.HEWITT) 3. Juni 1975 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 22 siehe Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 46 --- -/--	1,7

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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' älteres 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 ausgeführt)

'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

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'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

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Oktober 1994	19. 10. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Boulon, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02284

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-06810E & JP,A,56 161 462 (KURARAY) 11. Dezember 1981 siehe Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 042 (C-005) 3. April 1980 & JP,A,55 016 074 (KYOKADO ENG.) 4. Februar 1980 siehe Zusammenfassung ---	1,2
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-33585Y & JP,A,52 040 540 (NIPPON SYNTH. CHEM. K.K) 29. März 1977 siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02284

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-906470		KEINE	
US-A-4072020	07-02-78	KEINE	
US-A-3887506	03-06-75	KEINE	