


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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C08J 3/12, A61L 15/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 05327 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 1989 (15.06.89)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP88/01090 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Dezember 1988 (01.12.88) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 37 41 158.6 (32) Prioritätsdatum: 4. Dezember 1987 (04.12.87) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : CHMELIR, Miroslav [CS/DE]; Grönkesdyk 36, D-4150 Krefeld (DE). STU- KENBROCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Panoramaweg 25, D-4054 Nettetal 1 (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gr. St. Martin 6, D- 5000 Köln 1 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Pa- tent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: POLYMERS WITH HIGH RATE OF ABSORPTION OF AQUEOUS FLUIDS (54) Bezeichnung: POLYMERISATE MIT HOHER AUFNAHMEGESCHWINDIGKEIT FÜR WÄSSRIGE FLÜS- SIGKEITEN (57) Abstract Water-soluble or water-dilutable natural or synthetic polymers with a marked capacity for absorbing water and aqueous fluids are obtained by an agglomeration of a fine-particle powdered starting material by means of a solution or dispersion of an agglomerating agent in water, an organic solvent miscible or immiscible with water or a mixture of water and an organic solvent of this type, and if necessary other agglomerating additives. Also described are the process for preparing them and their use as absorbants, disposable sanitary products, for example diapers and sanitary napkins, containing a polymer as described in claim 1 as an absorbant for body fluids such as water and/or urine. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft wasserlösliche oder wasserquellbare natürliche oder synthetische Polymerisate mit hohem Absorptionsvermögen für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, erhältlich durch Agglomeration eines feinteiligen, pulverförmigen Ausgangsmaterials mittels einer Lösung oder Dispersion eines Agglomerierungshilfsmittels in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittels oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren noch agglomerierend wirkenden Zusätzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Absorptionsmittel sowie Wegwerferzeugnisse für Hygieneartikel, wie z.B. Windeln und Damenbinden, enthaltend als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten, wie Wasser und/oder Urin (ein Polymerisat nach Anspruch 1).		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FR	France	ML	Mali
AU	Australia	GA	Gabon	MR	Mauritania
BB	Barbados	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BE	Belgium	HU	Hungary	NL	Netherlands
BG	Bulgaria	IT	Italy	NO	Norway
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Romania
BR	Brazil	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CH	Switzerland	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	TD	Chad
DE	Germany, Federal Republic of	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Denmark	MG	Madagascar	US	United States of America
FI	Finland				

Polymerisate mit hoher Aufnahmegeschwindigkeit für wässrige Flüssigkeiten.

Die Erfindung betrifft Polymerisate, die Wasser und wässrige Flüssigkeiten schnell aufnehmen, die z.B. in absorbierenden Wegwerferzeugnissen für Hygieneartikel (Windeln und Damenbinden) und für andere medizinische Zwecke, oder auch als wasserspeichernde Bodenverbesserungsmittel eine Verwendung finden, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten.

In den letzten Jahren wurde eine Anzahl verschiedener Polymerisate entwickelt, die hohes Absorptionsvermögen für Wasser und Körperflüssigkeiten aufweisen. Die meisten Produkte wurden auf Stärkebasis, wie z.B. Stärke-Acrylnitril-Propfpolymerisate (US-PS 3,997,484; 3,661,815; 4,155,888; 3,935,099), gelatinierte Stärkederivate (DE-OS 27 02 781) oder auf Cellulosebasis, wie Derivate von Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose (JP-PS 77/125.481), Carboxymethylcellulose (BE-PS 862,130; GB-PS 1,159,949) und auf Polysaccharidbasis (DE-OS 26 50 377) hergestellt. Zu den vollsynthetischen, in zahlreichen Patenten beschriebenen Absorptionsmitteln gehören vernetzte Polymere und Copolymere auf Acryl- oder Methacrylsäurebasis (DE-OS 24 29 236; DE-OS 26 14 662; US-PS 4,018,951; US-PS 3,926,891; US-PS 4,066,583; US-PS 4,062,817; DE-OS 27 12 043; DE-OS 26 53 135; DE-OS 26 50 377; DE-OS 28 13 634), Maleinsäurederivate (US-PS 4,041,228) oder Acrylamidopropansulfonsäurecopolymerisate (DE-PS 31 24 008).

Die bekannten Absorptionsmittel dieser Art sind praktisch wasserunlöslich, absorbieren im Gleichgewicht das Vielfache ihres Gewichts an Wasser, Urin oder anderen wäßrigen Lösungen, wobei die relativ niedrige Aufnahmegeschwindigkeit der wäßrigen Flüssigkeiten bisher nur eine untergeordnete Rolle spielte, und sie wurde nur in wenigen Patentschriften überhaupt erwähnt. So wird z.B. in der DE-OS 28 13 634 ein Acrylsäure/Acrylnitril/Stearylmethacrylat-Mischpolymerisat beschrieben, das innerhalb von 30 Sekunden das 38-fache seines Eigengewichts an künstlichem Urin aufnimmt.

Gemäß DE-PS 31 28 100 kann die Beschleunigung der Flüssigkeitsaufnahme durch Zusatz von verschiedenen wasserlöslichen Substanzen wie Zuckern, Harnstoff oder Aluminiumsulfat erreicht werden.

Eine teilweise Verbesserung der Blutaufnahmegeschwindigkeit wurde nach den DE-OS 28 44 956 und EP-PS 0009977 dadurch erreicht, daß ein teilsynthetisches oder vollsynthetisches Absorptionsmittel in Pulverform nachträglich mit Polyethern (DE-OS 28 44 956) oder mit Fettalkoholen, Fettsäuren oder -estern (EP-PS 0 009 977), meistens gelöst in organischen Lösungsmitteln, behandelt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten als Absorptionsmittel eingesetzten Polymerisate hinsichtlich ihrer Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten wie Urin oder Blut zu verbessern, sowie bei wasserlöslichen Polymerisaten die Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit zu erhöhen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser und wäßrige Lösungen deutlich gesteigert werden kann, wenn ein feingemahlenes Polymerisat mit einer Kornverteilung $< 0,2$ mm, bevorzugt unter $0,1$ mm und besonders bevorzugt unter $0,05$ mm, nach üblichen Verfahren agglomeriert und dadurch ein gröberes Korn als es das ursprüngliche Produkt hatte, erzielt wird, wobei bei dem agglomerierten Polymerisat eine Kornverteilung von $0,1$ bis $0,5$ und besonders von $0,2$ bis $1,0$ mm bevorzugt wird. Es ist aber auch möglich, Endprodukte mit Teilchen, die größer als 1 mm sind, herzustellen.

Die Agglomerierung wird bevorzugt mit einer wäßrigen Lösung oder einem wasserhaltigen Gemisch des Agglomerierungshilfsmittels durchgeführt, indem das Agglomerierungshilfsmittel auf geeignete Weise feinverteilt mit dem zu agglomerierenden Polymerisat zusammengebracht wird. Bevorzugt wird das Agglomerierungshilfsmittel in wäßriger Lösung oder Dispersion auf das zu agglomerierende Polymerisat aufgesprüht, während dieses in Bewegung gehalten wird. Das Agglomerierungshilfsmittel kann aber auch in einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen Lösungsmittel gelöst oder dispergiert werden. Sehr gut hierfür ist die Wirbelschicht geeignet, die mittels eines geeigneten Inertgases, vorzugsweise Luft, betrieben werden kann. Die Luft wird dabei vorteilhaft gleich erwärmt, um das Wasser aus dem System zu entfernen und das Agglomerat zu trocknen. Apparativ hat sich für die Durchführung des Verfahrens ein Wirbelschichttrockner als besonders vorteilhaft herausgestellt. Die einzelnen Verfahrensparameter wie aufgege-

bene Polymerisatmenge, Luftmenge, Menge des Agglomerierungshilfsmittels und Lufttemperatur sowie Dauer der Agglomerierungsbehandlung lassen sich durch einfache Versuche ermitteln.

Die Agglomeration kann auch in einem Mischer, der mit einer Einrichtung zur Besprühung und mit rotierendem Mischwerkzeug, das mit Leitschaufeln, die die Wände des Mixers gründlich abstreifen, ausgerüstet ist, durchführen. Nachdem eine bestimmte Drehzahl des Rührwerks erreicht wird, werden beim Austreten der rotierenden Leitschaufeln des Mischwerkzeuges aus der Gutmasse die einzelnen Körnchen herausgeschleudert, und es wird auf diese Weise ein Pulverfließbett gebildet. In diesem Stadium erfolgt die Aufsprühung des dispergierten oder gelösten Agglomerierungshilfsmittels mit einer Düse. Das Gerät kann bei Raumtemperatur oder bei vorhandenem Heiz- oder Kühlmantel bei höheren oder niedrigeren Temperaturen betrieben werden.

Als Polymerisate, die man auf diese Weise agglomerieren kann, sind sowohl die wasserlöslichen und wasserquellbaren Polymeren auf der Basis von Polysacchariden, wie Cellulose, Cellulosederivate wie carboxymethylcellulose, Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose, Stärke und Stärkederivate und Pflanzengummi (Xanthangummi, Alginsäure) und ihre Salze als auch die Polymeren oder Copolymeren auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure oder (Meth-)Acrylsäurederivaten geeignet, wobei es sich hierbei in erster Linie um die Homo- oder Copolymere der Acryl-, Methacryl-, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, der Salze dieser Säuren, des Acryl- oder Methacrylamids untereinander oder mit

Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat handelt. Die vorstehenden Polymeren können auch durch einen mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein, damit sie in Wasser nur quellbar, aber nicht löslich sind. Alle diese Polymeren werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Als Agglomerierungshilfsmittel kann das Ausgangsmaterial selbst, d.h. die wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisate, auf synthetischer oder natürlicher Grundlage (Polysaccharidbasis in gelöstem oder aufgequollenem Zustand) verwendet werden. Beispiele für solche wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate auf natürlicher Basis sind Stärke, insbesondere Maisstärke, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose, Stärke und Stärkederivate und Pflanzengummi (Xanthangummi, Alginsäure) und ihre Salze als auch auf synthetischer Basis die Polymeren oder Copolymeren auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure oder (Meth)-Acrylsäurederivaten wie die Homo- oder Copolymere der Acryl-, Methacryl-, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, der Salze dieser Säuren, des Acryl- oder Methacrylamids untereinander oder mit Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat sowie Polyvinylalkohol. Die vorstehenden Polymeren können auch durch einen mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein, damit sie in Wasser nur quellbar, aber nicht löslich sind.

Es können aber auch nieder- oder hochmolekulare Polymerisate, die als Emulsionspolymerisate in einer wäßrigen Dispersion in Form der durch Emulgator solubilisierten winzigen kugelförmigen Partikel vorhanden sind, verwendet werden, wobei beide Emulsionsformen

"Öl-in-Wasser" (für wasserunlösliche Polymere) sowie "Wasser-in-Öl" (für wasserlösliche Polymere) möglich sind. Die Ölphase besteht bekanntlich meist aus mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Hexan, Toluol).

Beispiele für Polymerisate, die Öl-in-Wasser-Emulsionen bilden können, sind Polymerisate von Butadien, Styrol, Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinyl- und Vinylidenchlorid, Alkylacrylate und -methacrylate und Copolymerisate von diesen Monomeren untereinander sowie auch mit Methylstyrol, Isobutylen oder Äthylen.

Als Beispiele für Polymerisate, die in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden, können die schon o.a. wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisate bzw. Copolymerisate auf Basis von (Meth)-Acrylsäurederivaten, die unvernetzt oder auch vernetzt sein können.

Darüber hinaus kann man auch andere Substanzen, die zur Agglomerierung befähigt sind, verwenden. So können auch Agglomerierungshilfsmittel auch solche Produkte verwendet werden, die gemäß DE-PS 31 28 100 zur Verbesserung der Flüssigkeitsaufnahmegeschwindigkeit den Polymerisaten zugesetzt werden.

Zur Ermittlung der Aufnahmegeschwindigkeit wird die Aufnahme von Modellurin nach dem Demand-Absorbency-Test (W.F. Schlauch, Vortrag Index 1978, Amsterdam) durchgeführt und die Aufnahmegeschwindigkeit nach 60 Sekunden sowie die Maximalaufnahme und Retention nach

20 bzw. 40 Minuten ermittelt. Das Meßgerät besteht aus einer Bürette, die mit der Modellurinlösung (2,0 % Harnstoff, 0,9 % NaCl, 0,1 % MgSO₄ und 0,06 % CaCl₂ aufgelöst in destilliertem Wasser) gefüllt ist, und einem Probetisch, der mit einer an die Meßbürette angeschlossenen Öffnung für den Modellurinlösungsaustritt vorgesehen ist. Auf dem mit einem dünnen Vlies (10 X 13,5 cm) bedeckten Probetisch wird 0,5 g des erfindungsgemäßen Produkts vermischt mit 5 mg Aerosil 200 in Form einer kreisrunden Fläche von 4,5 cm Durchmesser, zentrisch über dem Flüssigkeitsaustritt, gleichmäßig aufgestreut. Durch Schließen des Schlauches und leichte Druckgebung wird der Kontakt der Modellurinlösung mit dem Pulverprodukt hergestellt, so daß die Modellurinlösung durch das erfindungsgemäße Produkt absorbiert werden kann. Die absorbierende Menge der Modellurinlösung wird nach 60 Sekunden und nach 20 - 30 Minuten der erste Maximalwert abgelesen. Anschließend wurde die Retention durch Belastung des gequollenen Geles mit einem Gewicht von 10 g/cm² ermittelt; die Zeit der Belastung betrug 5 Minuten. Die ermittelten 60-Sekunden-, Maximal- und Retentionswerte sind in den Beispielen tabellenweise zusammengefaßt.

Als weitere Methode zur Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahme-geschwindigkeit während kurzer Zeit wurde ein Teebeuteltest durchgeführt, wobei die Flüssigkeitsaufnahme von 0,2 g Prüfsubstanz ohne Aerosilzusatz in einem Teebeutel nach 15 Sekunden gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Produkt umgerechnet wurde.

Die Erfindung betrifft ferner Wegwerferzeugnisse für Hygieneartikel, wie z.B. Windeln oder Damenbinden, enthaltend als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten, wie Wasser und Urin ein Polymerisat nach Anspruch 1.

Beispiele 1 bis 7:

Die Agglomeration des pulverigen Polymerisats wurde in einem Wirbelschichtbettschichttrockner durchgeführt. Das Gerät besteht aus einem vertikalen konischen Metallzylinder, der am unteren Ende mit einem Siebboden abgeschlossen und einer Einrichtung zum Einsaugen von Luft versehen ist. Das zu behandelnde körnige Produkt wird in diesem Zylinder von einer regulierbaren Luftmenge durchströmt, bis die einzelnen Körnchen in Bewegung geraten, wodurch das Fließ- oder Wirbelbett gründlich durchmischt wird. In diesem Stadium erfolgt die Aufsprühung des gelösten Agglomerierungshilfsmittels mit Hilfe einer Düse. Die Menge des Hilfsstoffes, der Luftmenge sowie die Lufttemperatur können in bestimmten Grenzen variiert werden.

Für die Beispiele 1 bis 7 wurde das Gerät jeweils mit 1000 g feingemahlener pulvriger, teilweise vernetzter Polyacrylsäure, mit 90 Gew.-% Kornanteil unter 90 μ und einer Modellurinaufnahmegeschwindigkeit von 15 ml/g (DAT 60 sec-Wert) gefüllt und auf 110°C mit durchströmender Luftmenge erwärmt. Danach wurde das Polymerisat im Wirbelbett innerhalb von 5 - 15 Minuten durch Aufsprühen der wässrigen Lösungen von niedermolekularen Polyacrylsäuren agglomert. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Es wurde eine Ausbeute an den agglomertierten Partikeln von 89 - 95 Gew.-% der Kornfraktion 90 - 630 μ erhalten, wobei das agglomertierte Produkt eine Verbesserung der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit (DAT-60-Sec-Wert) von 15 bis auf 230 ml und mehr zeigte.

Tabelle 1: Agglomerierung mit niedermolekularen Polyacrylsäuren

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungshilfs- mittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte mit 0,5 % Aerosil			Kornverteilung		
				60 sec.	Max	Ret	<90	630	90- (µm) 7630
1	Polyacrylsäure $M_V=90.000$ g/mol	0,57	9,4	21,3	46,1	24,4	6,5	93,5	0
2	"	0,29	9,7	21,6	44,1	25,0	6,5	93,5	0
3	Polyacrylsäure $M_V=45.000$ g/mol	1,14	10,0	19,0	46,2	26,1	10,0	88,8	1,2
4	"	0,57	10,0	23,8	47,6	25,0	9,5	90,5	0
5	Polyacrylsäure $M_V=14.000$ g/mol	0,25	19,7	20,4	48,0	25,5	9,2	90,8	0
6	"	0,5	19,5	20,4	48,4	25,8	8,1	91,9	0
7	"	1,0	19,0	20,4	43,7	24,7	5,1	94,9	0
Vergleich Ausgangsstoff:		-	-	15,3	42,5	24,8	90	10	0

Beispiele 8 bis 12:

Im gleichen Gerät wurde das feingemahlene Polymerisat wie in Beispielen 1 bis 7 aber mit anderer Kornverteilung (88 Gew.-% Kornanteil unter 150 μm , s. Tabelle 2) bei 120 °C Lufttemperatur mit wäßriger Lösung von hochmolekularen Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat ($M_v=8 \cdot 10^6$ g/mol) mit und ohne Natriumchloridzusatz agglomeriert. Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 150 - 850 μm von 53 bis 90 Gew.-% erhalten sowie eine Verbesserung der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 2: Agglomerierung mit hochmolekularem Acrylamid/Acrylsäure Copolymerisat (Praestol 2995) ohne und mit Zusatz von Natriumchlorid

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungshilfs- mittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte			Kornverteilung (µm)			
				mit 0,5 % Aerosil 60 sec	Max	Ret	<45	45- 150	150- 850	7850
8	Praestol 2995	0,01	10,0	23,0	50,8	25,7	1,0	6,2	90,3	2,5
9	"	0,025	25,0	23,0	47,2	24,6	0,5	35,1	62,2	0,5
10	"	0,05	50,0	22,6	-	-	2,0	29,5	67,3	1,2
11	Praestol 2995 NaCl	0,05 0,25	25,0	25,2	50,7	25,1	3,2	34,3	53,5	8,9
12	Praestol 2995 NaCl	0,05 0,50	25,0	16,8	47,8	25,8	1,3	41,3	57,1	0,3
Vergleich Ausgangsstoff:		-	-	15,8	48,6	24,7	8,0	80,0	12,0	0

Beispiele 13 bis 15:

Ein feingemahlenes Acrylsäurecopolymerisat mit einem sehr niedrigen Vernetzungsgrad und 100 Gew.-% Kornanteil unter 90 μ (Modellurinaufnahmegeschwindigkeit -DAT 60 sec-Wert von 2,2 ml/g) wurde bei 120°C mit wässriger Lösung von hochmolekularem Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat ($M_v=8 \cdot 10^6$ g/mol) agglomeriert und anschließend mit wässriger Lösung von Aluminiumsulfat bei gleicher Temperatur besprüht. Nach dieser Behandlung stieg bei diesem Produkt die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit von 2,2 ml/min bis auf 12-14 ml/min, wobei eine Ausbeute an der Kornfraktion 90 - 630 μ m von 72 - 85 Gew.-% erzielt wurde. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Agglomeration mit Praestol 2995 als Agglomerierungsmittel und mit nachfolgender Behandlung des Agglomerates mit Aluminiumsulfatlösung

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte			Kornverteilung (μm)		
				mit 0,5 % Aerosil 60 sec	Max	Ret	< 90	90- 630	> 630
13	Praestol 2995 Alusulfat	0,03 0,58	20,0 10,0	11,9	48,0	35,7	14,7	84,6	0,7
14	Praestol 2995 Alusulfat	0,04 0,58	20,0 10,0	14,5	46,5	33,4	16,6	75,4	8,0
15	Praestol 2995 Alusulfat	0,05 0,58	20,0 10,0	11,6	46,8	35,0	14,6	72,2	13,2
Vergleich Ausgangsstoff		-	-	2,2	36,2	-	100	0	0

Beispiele 16 und 17:

Ein feingemahlenes, teilvernetztes Acrylsäurecopolymerisat mit 96 Gew.-% Kornanteil unter 90 μ und Modellurinaufnahmegeschwindigkeit von 18 ml/g (15 sec, Teebeuteltest) wurde bei 50°C mit wäßriger Lösung von niedermolekularer Polyacrylsäure ($M_v=6.000$), in der gleichzeitig ein sehr fein gemahlenes, schwach vernetztes Polymerisat aufgequollen wurde, in gleichem Gerät wie in den vorherigen Beispiele agglomeriert. Die Lösung des Agglomerierungshilfsmittels wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und unter Druck versprüht.

Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 90 - 300 μ m von 60 bis 65 Gew.-% und an der Kornfraktion von 300 - 800 μ m von ca. 24 Gew.-% erhalten. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4 : Agglomeration mit in Polyelektrolytlösung aufgequollenen, leicht vernetztem

Polymerisat

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung			Teebeuteltest 15 Sekunden (ml/g)
				490 300	90- 300	300- 800	7 800
16	Polyacrylsäure $M_v = 6.000$ Polyacrylsäure vernetzt	0,1 0,1	10	4,1	61,6	23,6	10,3
17	Polyacrylsäure $M_v = 6.000$ Polyacrylsäure vernetzt	0,05 0,1	10	4,7	65,0	24,3	6,0
Vergleich Ausgangsstoff		-	-	96	4	0	0
							18

Die agglomerierten Produkte zeigen deutlich höhere Flüssigkeitsaufnahmegewindigkeit, geprüft in einem Teebeuteltest (15 Sekunden Tauchzeit) als das nicht-agglomerierte Ausgangsprodukt.

Beispiele 18 und 19:

Ein feingemahlenes, hochmolekulares, wasserlösliches Polyacrylamid mit 92 Gew.-% Kornanteil unter 90 μ und Molekulargewicht von $4 \cdot 10^6$ wurde bei 65°C mit wäßriger Lösung von Polyacrylsäure im Wirbelschichttrockner agglomeriert.

Es wurde eine Ausbeute von 80 - 85 Gew.-% der Kornfraktion 90 - 300 μ m und 6 - 20 Gew.-% der Kornfraktion 300 - 800 μ m erhalten. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Agglomeration von hochmolekularem, wasserlöslichem Polymerisat

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung		
				<90	90-300	300-800
18	Polyacrylsäure $M_v = 8.000$	0,03	10,0	8,6	85,0	6,3
19	Polyacrylsäure $M_v = 200.000$	0,11	15,0	0,6	79,5	19,9
Ausgangsprodukt		-	-	92	8	-

Bei der Herstellung von 0,1 %igen Lösungen zeigte sich, daß die agglomerierten Produkte (Beispiel 18 und 19) sich sehr schnell, innerhalb von 20 - 30 Sekunden, in Wasser vollständig lösen. Im Gegensatz dazu löst sich das Ausgangsprodukt deutlich langsamer, bei der Herstellung der Lösung unter gleichen Bedingungen bilden sich Klumpen, und es werden 20 - 30 Minuten gebraucht, bis eine homogene Lösung entsteht.

Beispiele 20 bis 22:

Ein feingemahlenes, teilvernetztes Acrylsäurecopolymerisat mit 92 Gew.-% Kornanteil unter 90 μ und einer Modellurinaufnahmegeschwindigkeit von 18 ml/g (Teebeuteltest, 15 sec) bei 90°C mit wäßriger Lösung eines Agglomerierungshilfsmittels (Stärke, Polyvinylalkohol) in gleichem Gerät wie in den vorherigen Beispielen agglomeriert. Die Lösung wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und unter Stickstoffdruck versprüht. Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 90 - 300 μ m von 55 - 65 Gew.-% und an der Kornfraktion von 300 - 800 μ m von 32 - 42 Gew.-% erhalten. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Agglomeration mit hydroxygruppenhaltigen Polymeren

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung				Teebeuteltest (ml/g)
				≤90 300	90- 300	300- 800	> 800	
20	Maisstärke	0,075	15	0	66,3	32	1,1	36,1
21	Maisstärke	0,3	15	∅	64,9	33	1,6	34,3
22	Polyvinyl- alkohol	0,4	15	0	56,1	42	1,4	33,6
Ausgangsprodukt		-	-	92	8	∅	∅	18

Beispiele 23 bis 26:

Ein feingemahlenes Acrylsäurepolymerisat wie in den Beispielen 20 - 22 wurde bei 80°C im Wirbelbettrockner mit Lösung einer wasserlöslichen Verbindung (Komponente B) gemäß DE-PS 31 28 100 besprüht. Die Lösung wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und mit Druckluft versprüht. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7: Agglomerierung mit wasserlöslichen Verbindungen gemäß DE-PS 31 28 100 (Komponente B)

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew. -%	Wasser- menge Gew. -%	Kornverteilung				Teebeuteltest (ml/g)
				<90 300	90- 300	300- 800	> 800	
23	Aluminiumsulfat	0,4	15	0	63,8	27,4	7,8	34,6
24	Harnstoff	0,4	15	0	67,1	32,2	1,1	35,2
25	Citronensäure	0,4	15	0	78,1	21,2	0,2	35,7
26	"	1,0	15	0	74,8	24,5	0	34,8
Ausgangsprodukt		-	-	92	8	0	0	18

Beispiele 27 - 33:

Ein feingemahlenes, teilvernetztes Acrylsäurecopolymerisat mit 91,5 Gew.-% Kornanteil unter 90 μ und Modellurinaufnahmegeschwindigkeit von 18 ml/g (15 sec Teebeuteltest) wurde bei 40°C mit wäßriger Dispersion von Polyacrylsäureester oder Polyvinylacetat in gleichem Gerät wie in den vorherigen Beispielen agglomeriert. Die Dispersion des Agglomerierungshilfsmittels, evtl. mit Wasser verdünnt, wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und unter Druck versprüht. Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 90 - 300 μ von 50 bis 88 Gew.-% und an der Kornfraktion von 300 - 800 μ von 10 bis 50 Gew.-% erhalten. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Agglomeration mit wäßrigen Kunststoffdispersionen

Bei- spiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew%	Wasser- menge Gew%	Kornverteilung				DAT-Werte (ml/g)		Teeb.test 15sec-Wert (ml/g)	
				<90 300	90- 300	300- 800	>800	60 sec	Max	Ret	
27	Polyacrylsäureethylester 1) 45%ige Dispersion in Wasser	4,5	-	0	57,6	40,5	1,6	29,1	49,4	26,5	32,0
28	"	4,5	5,5	0	55,2	44,0	0,8	26,0	50,4	27,2	30,5
29	"	2,2	2,8	0	70,1	29,5	0	29,1	50,4	27,0	31,5
30	Acrylsäureestercopolymer. 2) 55%ige Dispersion in Wasser	1,7	3,3	0	60,3	38,8	0,6	24,5	48,6	26,4	-
31	"	3,3	6,7	0	48,3	50,0	1,7	24,5	48,4	26,8	31,0
32	Vinylacetat/Ethylen-Copoly- merisat 3) 60%ige Dispersion in Wasser	2,5	2,5	0	88,6	10,3	0,7	25,6	48,4	25,9	-
33	"	5,0	5,0	0	84,7	13,4	1,6	26,7	51,2	26,3	-
Vergleich Ausgangsprodukt											
		-	-	91,5	8,5	0	0	15,8	48,6	26,2	18

1) Sarpifan WRG^R2) Acrylsäuremethylester/Acrylsäurebutylester-Copolymerisat (Estekoll HL 40^R)3) Estekoll 60^R

Beispiele 34-38:

Die Agglomerierung des pulverigen Polymerisats wurde in einem Mischer mit rotierendem Mischwerkzeug durchgeführt. Das Gerät besteht aus einem vertikal oder horizontal gelegenen Metallzylinder (Volumen 6000 ml), dessen Mischwerkzeug mit Leitschaufeln, die die Wände des Mixers gründlich abstreifen, und einer Einrichtung zur Besprühung ausgerüstet ist. Nachdem eine bestimmte Drehzahl (300 Upm) des Rührwerks erreicht wurde, bildet sich beim Austreten der rotierenden Leitschaufeln des Mischwerkzeuges aus der herausgeschleuderten einzelnen Körnchen der Gutmasse ein Pulverfließbett auf der ganzen Länge des Metallzylinders. In diesem Stadium erfolgte die Aufsprühung des dispergierten oder gelösten Agglomerierungshilfsmittels mit einer Düse. Das Gerät wurde bei Raumtemperatur betrieben.

Für die Beispiele 34 bis 38 wurde das Gerät jeweils mit 1000 g feingemahlener pulvriger, teilweise vernetzter Polyacrylsäure, die 88 Gew.-% Kornanteil unter 90 μ und ein Modellurinaufnahmevermögen von 16,5 ml/g (15 sec Teebeuteltest) hatte, gefüllt und unter Rührung bei Normaltemperatur innerhalb von 5 - 15 Minuten durch Aufsprühen der wässrigen Lösungen und/oder Dispersionen agglomeriert. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 9 zusammengefaßt. Es wurde eine gute Ausbeute an den agglomerierten Partikeln (84 - 99 Gew.-% der Kornfraktion 90 - 800 μ m) erhalten, wobei das agglomerierte Produkt eine Verbesserung der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit (15 sec Teebeuteltest) von 16 (Ausgangsprodukt) auf 32 bis 45 ml/g

zeigte.

Tabelle 9: Agglomeration mit in Polyelektrolytlösung aufgequollenem, leicht vernetzten Polymerisat in einem Draismischer

Bei- spiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew%	Wasser- menge Gew%	< 90	90-300	300-800	> 800	Teeb.test 15 sec-Wert (ml/g)
34	a) Polyacrylsäure vernetzt b) Polyacrylsäure M _v 8000	0,25 0,15	5,0	0	87,1	12,0	2,7	45,0
35	a) Polyacrylsäure vernetzt b) Polyacrylsäure M _v 8000	0,50 0,30	10,0	0	55,3	28,6	19,0	41,0
36	a) Polyacrylsäure vernetzt b) Polyacrylsäure M _v 8000 c) Polyacrylsäureester 55%ig in wäßriger Dispersion 1)	0,48 0,30 0,25	4,75	0	57,2	32,4	11,9	32,0
37	a) Acrylamidopolymerisat 2) 42 %ige Dispersion in Isohexa- dekan	0,05	10,0	0	25,4	43,5	30,4	42,5
38	a) Acrylamidopolymerisat 2) 42 %ige Dispersion in Isohexa- dekan b) Isohexadekan	4,0 6,0	1,2 -	0	0	38,5	61,5	49,1
Vergleich Ausgangsprodukt		-	-	88,0	7,5	4,5	0	16,5

1) Estekoll HL 40

2) Acrylamid/N-(Dimethylaminopropyl)acrylamid-40/60-Copolymerisat

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Wasserlösliche oder wasserquellbare natürliche oder synthetische Polymerisate mit hohem Absorptionsvermögen für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, erhältlich durch Agglomerierung eines feinteiligen, pulverförmigen Ausgangsmaterials mittels einer Lösung oder Dispersion eines Agglomerierungshilfsmittels in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittels oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren noch agglomerierend wirkenden Zusätzen.

2. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserquellbaren natürlichen oder synthetischen Polymerisaten mit hohem Absorptionsvermögen für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein feinteiliges, pulverförmiges Ausgangsmaterial des Polymerisats mittels einer Lösung oder Dispersion des Agglomerierungshilfsmittels in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittels oder einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittels agglomeriert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ausgangsmaterial einer Korngröße von $<0,2$ mm, bevorzugt $<0,01$, insbesondere $<0,05$ mm einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerierung mittels einer wäßrigen Lösung oder einer wasserhaltigen

Dispersion des Agglomerierungshilfsmittels vorgenommen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerierung mittels einer wäßrigen Lösung oder einem wasserhaltigen Gemisch des Agglomerierungshilfsmittels vorgenommen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerierung in der Wirbelschicht vorgenommen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerierung durch Aufsprühen der wäßrigen Lösung oder Mischung des Agglomerierungshilfsmittels vorgenommen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial natürliche Polymerisate auf der Basis von Polysacchariden oder synthetischen Polymerisate auf der Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten einsetzt, die gegebenenfalls schwach vernetzt sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Agglomerierungshilfsmittel das zu agglomerierende Polymerisat selbst oder niedrig molekulare Polymere auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelschicht mit erwärmter Luft betrieben wird.

11. Verwendung der Polymerisate nach Ansprüchen 1 bis 10 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten.

12. Wegwerferzeugnisse für Hygieneartikel, wie z.B. Windeln oder Damenbinden, enthaltend als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten, wie Wasser und Urin ein Polymerisat nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 88/01090

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. ⁴ C 08 J 3/12; A 61 L 15/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 08 J; A 61 L; B 29 B	
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
A	GB, A, 1376091 (UNION CARBIDE CORP.) 4 December 1974 see claims 1-16,37-41; example 1,4-39,54-56,60; page 4, lines 78-114	1-3,8,11,12
A	GB, A, 2040954 (NIPPON KAYAKU K.K.) 3 September 1980 see claims 1,2,9,12,13,21; example; page 1, lines 42-58	1-8
A	EP, A, 0001706 (UNILEVER LTD) 2 May 1979 (cited in the application)	11,12
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
20 February 1989 (20.02.89)	23 March 1989 (23.03.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

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

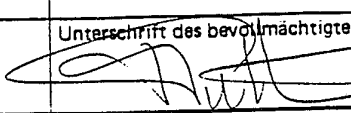
EP 8801090
SA 25423

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 21/03/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1376091	04-12-74	FR-A, B 2173934	12-10-73
		NL-A- 7300423	08-05-74
		BE-A- 793650	03-07-73
		US-A- 4058124	15-11-77
		AU-B- 482198	04-07-74
		AU-A- 5065873	04-07-74
		DE-A- 2264027	04-07-74
		US-A- 3900378	19-08-75
GB-A- 2040954	03-09-80	FR-A, B 2446846	14-08-80
		DE-A- 3001208	31-07-80
		JP-A- 55098230	26-07-80
		CA-A- 1154199	20-09-83
EP-A- 0001706	02-05-79	NL-A- 7810349	20-04-79
		BE-A- 871300	17-04-79
		FR-A, B 2406471	18-05-79
		GB-A, B 2007998	31-05-79
		DE-A- 2844956	19-04-79
		LU-A- 80384	15-06-79
		JP-A- 54070694	06-06-79
		US-A- 4190563	26-02-80
		AU-A- 4078178	24-04-80
		CA-A- 1105831	28-07-81
		AT-B- 369643	25-01-83
		AU-B- 526924	10-02-83
		SE-A- 7810830	19-04-79

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 88/01090

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. Cl. ⁴ C 08 J 3/12; A 61 L 15/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	C 08 J; A 61 L; B 29 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
A	GB, A, 1376091 (UNION CARBIDE CORP.) 4. Dezember 1974 siehe Ansprüche 1-16, 37-41; Beispiele 1, 4-39, 54-56, 60; Seite 4, Zeilen 78-114 --	1-3, 8, 11, 12
A	GB, A, 2040954 (NIPPON KAYAKU K.K.) 3. September 1980 siehe Ansprüche 1, 2, 9, 12, 13, 21; Beispiele; Seite 1, Zeilen 42-58 --	1-8
A	EP, A, 0001706 (UNILEVER LTD) 2. Mai 1979 in der Anmeldung erwähnt -----	11, 12
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "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 zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann 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		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Februar 1989		23 MAR 1989
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 P.C.G. VAN DER PUTTEN

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8801090

SA 25423

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 21/03/89

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 1376091	04-12-74	FR-A, B 2173934	12-10-73
		NL-A- 7300423	08-05-74
		BE-A- 793650	03-07-73
		US-A- 4058124	15-11-77
		AU-B- 482198	04-07-74
		AU-A- 5065873	04-07-74
		DE-A- 2264027	04-07-74
		US-A- 3900378	19-08-75
GB-A- 2040954	03-09-80	FR-A, B 2446846	14-08-80
		DE-A- 3001208	31-07-80
		JP-A- 55098230	26-07-80
		CA-A- 1154199	20-09-83
EP-A- 0001706	02-05-79	NL-A- 7810349	20-04-79
		BE-A- 871300	17-04-79
		FR-A, B 2406471	18-05-79
		GB-A, B 2007998	31-05-79
		DE-A- 2844956	19-04-79
		LU-A- 80384	15-06-79
		JP-A- 54070694	06-06-79
		US-A- 4190563	26-02-80
		AU-A- 4078178	24-04-80
		CA-A- 1105831	28-07-81
		AT-B- 369643	25-01-83
		AU-B- 526924	10-02-83
		SE-A- 7810830	19-04-79