

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Mai 2006 (26.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/053711 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C08L 55/02 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)  
C08L 51/04 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012232
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
15. November 2005 (15.11.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 055 539.7  
17. November 2004 (17.11.2004) DE  
10 2005 046 818.7  
29. September 2005 (29.09.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MC KEE, Graham Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Str.68, 67433 Neustadt (DE). RENNERT, Hans-Jürgen [DE/DE]; Woogstr.36, 67141 Neuhofen (DE). WAGNER, Daniel [DE/DE]; Im Röhrich 67, 67098 Bad Dürkheim (DE). DEARMITT, Chris [SE/DE]; Q7 17A, 68161 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TENACIOUS MOULDED MASSES CONTAINING FILLERS AND BASED ON STYROL POLYMERS

(54) Bezeichnung: ZÄHE, FÜLLSTOFF-HALTIGE FORMMASSEN AUF BASIS VON STYROLPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a mixture containing A) between 35 and 95 wt. % of a styrol polymer selected from acrylic nitrile butadiene styrol polymer (ABS), acrylic nitrile styrol acrylic ester polymer (ASA), and standard (GPPS) or impact-resistant polystyrol (HIPS) or mixtures thereof, B) between 1 and 10 wt. % of a styrol butadiene block copolymer consisting of at least two polystyrol blocks S and at least one styrol butadiene copolymer block S/B, and C) between 4 and 55 wt. % of an inorganic filler, the sum of A), B) and C) amounting to 100 wt. %. The invention also relates to methods for producing and using said moulded bodies for fibres, films, moulded bodies and foamed materials.

(57) Zusammenfassung: Eine Mischung, enthaltend A) 35 bis 95 Gew.-% eines Styrolpolymeren, ausgewählt aus Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Polymer (ASA), Standard-(GPPS) oder Schlagzäh-Polystyrol (HIPS) oder Mischungen davon, B) 1 bis 10 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, welches aus mindestens zwei Polystyrolblöcken S und mindestens einem Styrol-Butadien-Copolymerblock S/B besteht, C) 4 bis 55 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffes, wobei die Summe aus A), B) und C) 100 Gew.-% ergeben, Verfahren zur Herstellung und Verwendung für Fasern, Folien, Formkörper und Schaumstoffe.

WO 2006/053711 A1

Zähe, Füllstoff-haltige Formmassen auf Basis von Styrolpolymeren

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft eine Mischung, enthaltend

A) 35 bis 95 Gew.-% eines Styrolpolymeren, ausgewählt aus Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Polymer (ASA), Standard-

10 B) 1 bis 10 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, welches aus mindestens zwei Polystyrolblöcken S und mindestens einem Styrol-Butadien-Copolymerblock S/B besteht,

C) 4 bis 55 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffes,

15 wobei die Summe aus A), B) und C) 100 Gew.-% ergeben.

Schlagzähe thermoplastische Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) mit Propfkautschuken auf Basis von Polybutadien oder Acrylester sind dem Fachmann als ABS- bzw. ASA bekannt. Zur Veränderung des Eigenschaftsprofils werden diese auch mit anderen thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polycarbonat (PC) oder Polyamid

20 (PA) zu Blends verarbeitet.

Die WO 00/36010 beschreibt thermoplastische Formmassen aus ABS- oder ASA-Polymeren, die zur Verbesserung der Fließfähigkeit bei gleichzeitig guter Entformbarkeit mit elastomeren Styrol-Butadien-Blockcopolymeren gemischt werden.

25

Die WO 03/11964 beschreibt thermoplastische Formmassen aus Schlagzähpolystyrol und einem elastomeren Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit verbesserter Spannungsrissbeständigkeit.

30

Aus der WO 99/46330 sind Mischungen aus elastomeren und steifen Styrol-Butadien-blockcopolymeren mit Polystyrol bekannt. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren mit statistischen Copolymerblöcken und einem geringen 1,2-Vinylgehalt sind aus WO 97/40079 und WO 00/58380 bekannt.

35

Füllstoffe können in thermoplastische Formmassen auf Basis von Styrolpolymeren zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften eingearbeitet werden. Häufig werden Füllstoffe, insbesondere faserförmige Füllstoffe verwendet, um die Steifigkeit der Formkörper zu erhöhen. Des weiteren werden Füllstoffe und Pigmente eingesetzt, um die Farbe, Glanz oder elektrische Leitfähigkeit der Formmassen zu verändern. In der Regel nimmt dabei die Zähigkeit und Spannungsrissbeständigkeit der Formmasse ab.

40

## 2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den vorgenannten Nachteilen abzuhelpfen und Füllstoff-haltige Formmassen auf Basis von Styrolpolymeren zu finden, die insbesondere auch bei dünnen Formteildicken eine hohe Zähigkeit aufweisen. Des weiteren sollten die Formmassen eine matte Oberfläche aufweisen.

5

Demgemäss wurde die oben genannte Mischung gefunden.

Besonderes bevorzugt enthält die Mischung

- 10 A) 60 bis 90 Gew.-% eines Styrolpolymeren,  
B) 2 bis 5 Gew.-% eines thermoplastischen Elastomeren auf Basis von Styrol (S-TPE),  
C) 5 bis 35 Gew.-% eines organischen oder anorganischen Füllstoffes,

15 wobei die Summe aus A), B) und C) 100 Gew.-% ergibt.

Komponente A

Als Styropolymere eignen sich die als Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer (ABS) oder  
20 Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Polymer (ASA) bekannten Polymeren. Sie bestehen in der Regel aus einer Styrol-Acrylnitril-Copolymer Matrix (SAN) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 40.000 bis 250.000 g/mol und einem Pfropfkautschuk. Die SAN-Matrix kann in bekannter Weise durch Substanz-, Lösungs-, Suspension-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation erhalten werden. Der Pfropfkautschuk besteht  
25 in der Regel aus einem Pfropfkern aus einem Polydien oder Acrylester, auf den eine Propfhülle aus Styrol und Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat aufgebracht ist.

Des weiteren eignen sich Standardpolystyrol (GPPS oder Homopolystyrol), Schlagzäh-Polystyrol (HIPS) oder Mischungen davon. Schlagzäh-Polystyrol kann durch Masse-  
30 oder Lösungspolymerisation von Styrol in Gegenwart von Polybutadien oder Styrol-Butadien-Blockcopolymeren erhalten werden. Dabei entsteht eine Matrix aus Polystyrol mit eingeschlossenen Kautschukpartikel, die unterschiedliche Morphologien ausbilden können, z. B. Kapselteilchen, Salamiteilchen oder Zellenteilchen, und unterschiedliche mittlere Teilchengrößen aufweisen können.

35

Komponente B

Geeignete Styrol-Butadien-Blockcopolymere, welche aus mindestens zwei Polystyrolblöcken S und mindestens einem Styrol-Butadien-Copolymer-Block S/B bestehen,  
40 sind beispielsweise sternförmig verzweigte Blockcopolymere, wie sie in EP-A 0654488 beschrieben sind.

Bevorzugt werden jedoch Blockcopolymere mit mindestens zwei Hartblöcken  $S_1$  und  $S_2$  aus vinylaromatischen Monomeren mit mindestens einem dazwischen liegenden statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dien, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer beträgt  
5 und der 1,2-Vinylgehalt im Weichblock B/S unter 20 % beträgt, wie sie in WO 00/58380 beschrieben sind.

Besonders bevorzugt wird als Komponente B jedoch ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit elastomeren Eigenschaften, sogenannte thermoplastische Elastomere (S-TPE).  
10

Bevorzugt weist das S-TPE eine Reißdehnung von mehr als 300 %, besonders bevorzugt mehr als 500 %, insbesondere mehr als 600 %, gemessen nach ISO 527, auf und wird in einer Menge im Bereich von 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%,  
15 bezogen auf die Stretchfolie, zugemischt. Besonders bevorzugt mischt man als S-TPE ein lineares oder sternförmiges Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit außenliegenden Polystyrolblöcken S und dazwischenliegenden Styrol-Butadien-Copolymerblöcken mit statistischer Styrol/Butadien-Verteilung  $(S/B)_{\text{random}}$  oder einem Styrolgradienten  $(S/B)_{\text{taper}}$  zu.  
20

Der Gesamtbutadiengehalt liegt bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 40 Gew.-%, der Gesamtstyrolgehalt liegt entsprechend bevorzugt im Bereich von 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 75 Gew.-%.  
25

Vorzugsweise besteht der Styrol-Butadien-Block (S/B) aus 30 bis 75 Gew.-% Styrol und 25 bis 70 Gew.-% Butadien. Besonders bevorzugt hat ein Block (S/B) einen Butadienanteil von 35 bis 70 Gew.-% und einen Styrolanteil von 30 bis 65 Gew.-%.

Der Anteil der Polystyrolblöcke S liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer. Der Anteil der Copolymerblöcke S/B liegt bevorzugt im Bereich von 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 65 bis 75 Gew.-%.  
30

Besonders bevorzugt sind lineare Styrol-Butadien-Blockcopolymere der allgemeinen Struktur S-(S/B)-S mit ein oder mehreren, zwischen den beiden S-Blöcken liegenden, eine statische Styrol/Butadien-Verteilung aufweisenden Blöcken  $(S/B)_{\text{random}}$ . Solche Blockcopolymeren sind durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines polaren Cosolvens oder eines Kaliumsalzes erhältlich, wie  
40 beispielsweise in WO 95/35335 bzw. WO 97/40079 beschrieben.

Als Vinylgehalt wird der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen der Dieneinheiten, bezogen auf die Summe der 1,2-, 1,4-cis und 1,4-trans-Verknüpfungen verstanden. Der 1,2-Vinylgehalt im Styrol-Butadien-Copolymerblock (S/B) liegt bevorzugt unter 20 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 18%, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 16 %.

#### Komponente C

Als anorganische Füllstoffe kommen zum Beispiel Titandioxid, Talk, Kreide, Kaolin, Ruß, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Tonerde, Wollastonit oder Farbpigmente in Betracht

Den Mischungen können ferner übliche Dispergierhilfsmittel, wie niedermolekulare Wachse, z. B. Polyethylenwachse oder Stearate, wie Magnesium- oder Calciumstearat zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Mischung kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise durch Zugabe der Komponente C zu einer Schmelze von Komponente A und B. Zweckmäßigerweise verwendet man hierzu Extruder, z. B. Einschnecken- oder Zweischneckenextruder oder andere herkömmliche Plastifizierungsvorrichtungen, wie Brabender-Mühlen oder Banbury-Mischer.

Bevorzugt werden die Füllstoffe in sogenannten Masterbatches eingesetzt. Hierbei wird ein Füllstoffkonzentrat in der Komponente A und/oder B bzw. einem niederviskosen Polyolefin oder Wachs in möglichst hohen Konzentrationen eingearbeitet und dieses anschließend in einem Extruder mit den übrigen Komponenten compoundingiert.

Bevorzugt werden die Viskositäten der Komponenten A) und B), sowie die Bedingungen für die Einarbeitung der Komponente C), z.B. Scherung, Temperatur oder Abkühlgeschwindigkeit so gewählt, dass sich die in Figur 1 gezeigte Morphologie ausbildet.

Figur 1 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Ultradünnschnittes einer erfindungsgemäßen Mischung aus Schlagzähpolystyrol (HIPS) (Komponente A) und Styroflex (Komponente B), welche 20 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  (Komponente C) enthält. Kautschukpartikel (2) und  $\text{CaCO}_3$  (3) sind in der Polystyrolmatrix (1) eingebettet. Die Komponente B) ist im Querschnitt als Fäden (4) mit einem mittleren Länge/Durchmesser-Verhältnis von  $> 5$ , bevorzugt  $> 10$ , besonders bevorzugt  $> 15$ , erkennbar.

Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Mischung weitere thermoplastische Polymere, wie Polyolefine, z.B. Homo- oder Copolymere von Ethylen oder Propylen, Ho-

mo- oder Copolymere aus Acrylaten, z.B. Methylmethacrylat oder Polyphenylenether enthalten.

5 Durch Einmischen eines chemischen oder physikalischen Treibmittels, beispielsweise eines anorganischen Gases wie Stickstoff oder Kohlendioxid, lassen sich die erfindungsgemäßen Mischungen zu Schaumstoffsträngen oder -platten verarbeiten.

10 Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich dadurch aus, das bei Zugabe von höheren Mengen an anorganischen Füllstoffen der Abfall der mechanischen Eigenschaften in der thermoplastischen Formmasse durch die Komponente B) kompensiert oder sogar eine Erhöhung der Zähigkeit beobachtet. Des weiteren sind die thermoplastischen Formmassen weniger empfindlich gegen Fremdpolymere und Verunreinigungen, da die Komponente B) eine gute Verträglichkeit zu verschiedenen thermoplastischen Polymeren, insbesondere zu verschiedenen Styrolpolymeren und Polyolefinen  
15 aufweist.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können durch Extrusion, Spritzgießen, Vakuum- oder Glasformen oder Verschäumen zu Platten oder Formteilen verarbeitet werden. Sie besitzen eine sehr matte Oberfläche und können auch zu dünnwandigen Formteilen, beispielsweise Jogurtbechern verarbeitet werden.  
20

Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen eine hohe Spannungsrissbeständigkeit, insbesondere im Kontakt mit Ölen und Fetten auf. Sie eignen sich daher zur Herstellung von Formteilen für Kühlschränke, z.B. für Kühlschrankinnenverkleidungen.  
25

Beispiele:

Einsatzstoffe:

- 30 SB1: Styroflex® 2G66 (Thermoplastisches Elastomer auf Basis eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren mit statistischem S/B-Mittelblock der BASF Aktiengesellschaft)
- 35 SB2: Styrolux 3G55 (Sternförmig verzweigtes Styrol-Butadien-Blockcopolymer aus 25 Gew.-% Butadien und 25 Gew.-% Styrol).
- PS486M: Schlagzähpolystyrol der BASF Aktiengesellschaft (Schmelzevolumenrate MVR = 4 ml/10 min, bei 200°C/5 kp)
- 40 PS495F: Schlagzähpolystyrol der BASF Aktiengesellschaft (Schmelzevolumenrate MVR = 9,5 ml/10 min, bei 200°C/5 kp)

- PS2710: Schlagzähpolystyrol der BASF Aktiengesellschaft (Schmelzevolumenrate MVR = 4 ml/10 min, bei 200°C/5 kp)
- 5 PS145D: Standardpolystyrol der BASF Aktiengesellschaft (Schmelzevolumenrate MVR = 15 ml/10 min, bei 200°C/5 kp)
- CaCO<sub>3</sub>: Carbitol 110 S, Imerys Company, Cornwall, England mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm und einer Beschichtung aus Stearinsäure.
- 10 CaCO<sub>3</sub>-batch: 60 gew.-%iger batch aus Calciumcarbonat (Carbital 110S), hergestellt durch Schmelzeextrusion mit PS 495F auf einem Extruder ZSK 30.
- TiO<sub>2</sub>-batch: 60 Gew.-% TiO<sub>2</sub> und 40 Gew.-% Standardpolystyrol 158K (BASF AG)
- 15 Beispiele 1 bis 4, Vergleichsversuche V1 bis V3
- Mischungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen wurden in einem ZSK 30-Extruder bei einer Temperatur von 240°C bei 200 upm gemischt und bei 220°C spritzgegossen. Die Formtemperatur betrug 45°C.
- 20 Die Kerbschlagzähigkeit wurde gemäß ISO 179-2/1 EA (F) gemessen.
- Die biaxiale Zähigkeit wurde im Durchstoßtest an 2,1 mm bzw. 1,05 mm dicken Plättchen gemäß ISO 6603-2/40/20/C gemessen.
- 25 Streckspannung, Reißfestigkeit und Reißdehnung wurden im Zugtest nach ISO 5270-2: 1993 ermittelt.
- 30 Die mechanischen Daten der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 6 und der Vergleichsversuche V1, V2 und V3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

|  | V1   | V2   | B1   | B2   | V3   | B3   | B4   |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| Zusammensetzung  |      |      |      |      |      |      |      |
| PS 486M [Gew.-Teile]                                     | 100  | 90   | 87,3 | 85,5 | 70   | 65,5 | 65,5 |
| CaCO <sub>3</sub> [Gew.-Teile]                           |      | 10   | 10   | 10   | 30   | 30   | 30   |
| SB1 [Gew.-Teile]   |      |      | 2,7  | 4,5  |      |      | 4,5  |
| SB2 [Gew.-Teile]   |      |      |      |      |      | 4,5  |      |
| Kerbschlagzähigkeit<br>[kJ/m <sup>2</sup> ]<br>ak (23°C) | 9,2  | 7,1  | 7,6  | 8,0  | 4,8  |      | 5,3  |
| Durchstoßtest [J]  |      |      |      |      |      |      |      |
| 2,1 mm Dicke   | 6,3  | 5,5  | 6,7  |      | 3,8  | 4,8  | 5,4  |
| 1,05 mm Dicke  | 4,3  | 3,3  | 3,5  | 4,1  | 2,1  | 2,4  | 2,4  |
| Streckspannung [MPa]                                     | 25,5 | 23,6 | 23,5 | 23,4 | 21,2 | 20,7 | 20,8 |
| Reißfestigkeit<br>[MPa]                                  | 28,4 | 26,7 | 26,3 | 25,8 | 21,1 | 19,4 | 20,8 |
| Reißdehnung<br>[%]                                       | 42,8 | 39,7 | 42,1 | 42,1 | 19,5 | 19,8 | 22,7 |
| Brucharbeit [mJ/mm]                                      | 547  | 478  | 501  | 497  | 204  | 194  | 233  |

## 5 Beispiel 5, Vergleichsversuch V4

Mischungen mit der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen wurden in einem ZSK 30-Extruder bei einer Temperatur von 240°C bei 200 upm direkt zu Platten mit einer Dicke von 1,2 mm extrudiert. Die Platten wurden anschließend zu Bechern bei einer Zykluszeit von 39 Bechern pro Minute thermoverformt. Der Durchmesser am oberen Rand betrug 6,8 mm und am unteren Boden 5,4 mm. Die Wanddicke schwankte zwischen 0,15 und 0,2 mm Dicke.

In Tabelle 2 sind die Glanzwerte, die bei einem Messwinkel von 60° entsprechend DIN 67530 mit einem Mikroglanzreflektrometer (BYK-Gardener GmbH, Geretsried) an den Bechern ermittelt wurden).

Durch die Substitution von 3 Gew.-Teilen Polystyrol PS 486 (V4) gegen das Styrol-Butadien-Blockcopolymer SB1 (B5) verdoppelt sich der Berstdruck bei nur geringfügig verringerter Bruchkraft.



Tabelle 2

|                                       | B5   | V4   |
|---------------------------------------|------|------|
| PS 486 [Gew.-Teile]                   | 63,7 | 66,7 |
| SB1 [Gew.-Teile]                      | 3,0  |      |
| CaCO <sub>3</sub> -Batch [Gew.-Teile] | 33,3 | 33,3 |
| TiO <sub>2</sub> -Batch [Gew.-Teile]  | 2,0  | 2,0  |
| Glanz [°]                             | 12   | 12   |
| Berstdruck [bar/sec]                  | 13,0 | 6,0  |
| Bruchkraft [N]                        | 136  | 156  |

Beispiele 6 und 7, Vergleichsversuche V5 und V6

5

Mischungen mit den in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzungen wurden in einem ZSK 30-Extruder bei einer Temperatur von 220°C bei 200 upm gemischt und granuliert. Aus den Granulaten wurden bei 170°C und 200 bar 3 mm dicke Schulterstäbe gepresst.

10

Zur Beurteilung der Spannungsrissbeständigkeit (ESCR) wurde die in Anlehnung der in der ISO 4599 beschriebenen „Biegestreifenmethode“ ermittelte Bruchdehnung herangezogen. Hierfür wurden die spritzgegossenen Zugprüfstäbe über Biegeschablonen mit dem Radius 170 mm gespannt und a) 50 Minuten in einem Autoklaven bei 300 mbar Druck einer Cyclopentan-Atmosphäre (CP) ausgesetzt bzw. b) die so unter Zugspannung stehende Oberfläche mit einer Mischung aus Olivenöl/Ölsäure (1:1) bestrichen, 24 h gelagert und anschließend im Zugversuch gemäß ISO 527 gemessen. Als Referenz wurden Zugprüfstäbe ohne Medieneinwirkung (Luft) gemessen.

15

Tabelle 3

|                                    | V5  | V6  | B6  | B7   |
|------------------------------------|-----|-----|-----|------|
| PS2710 [Gew.-Teile]                | 100 | 80  | 77  | 75   |
| CaCO <sub>3</sub> [Gew.-Teile]     |     | 20  | 20  | 20   |
| SB1 [Gew.-Teile]                   |     |     | 3   | 5    |
| Lagerung in Cyclopentan            |     |     |     |      |
| Reißdehnung [%]                    | 35  | 35  | 37  | 38   |
| Lagerung in Olivenöl/Ölsäure (1:1) |     |     |     |      |
| Reißdehnung [%]                    | 4,5 | 2,1 | 4,7 | 15,1 |

## Patentansprüche

1. Mischung, enthaltend
  - 5 A) 35 bis 95 Gew.-% eines Styrolpolymeren, ausgewählt aus Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Polymer (ASA), Standard-(GPPS) oder Schlagzäh-Polystyrol (HIPS) oder Mischungen davon,
  - 10 B) 1 bis 10 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, welches aus mindestens zwei Polystyrolblöcken S und mindestens einem Styrol-Butadien-Copolymerblock S/B besteht,
  - C) 4 bis 55 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffes,wobei die Summe aus A), B) und C) 100 Gew.-% ergeben.
- 15 2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der die Komponente B) aus 15 bis 50 Gew.-% Butadien und 50 bis 85 Gew.-% Styrol aufgebaut ist.
- 20 3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Styrol-Butadien-Copolymerblock (S/B) der Komponente B) aus 30 bis 70 Gew.-% Styrol und 25 bis 70 Gew.-% Butadien aufgebaut ist.
- 25 4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Styrol-Butadien-Copolymerblock S/B der Komponente B) eine statistische Verteilung der Styrol- und Butadieneinheiten aufweist.
- 30 5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der 1,2-Vinylgehalt im Styrol-Butadien-Copolymerblock (S/B) der Komponente B) unter 20 % beträgt.
- 35 6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Polystyrolblöcke S im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B), liegt.
- 40 7. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente A) ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer der Struktur S-(S/B)-S enthält.
8. Mischung nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anorganischen Füllstoff Titandioxid, Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calcium-

carbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Tonerde, Wollastonit oder Farbpigmente enthält.

- 5 9. Schaumstoffe, erhältlich aus einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Einmischen eines chemischen oder physikalischen Treibmittels und anschließender Expansion.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Extruder die Komponente A und B aufschmilzt und die Komponente C in die Schmelze einträgt.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt eine Vermischung aus den Komponenten B) und C) herstellt und in einem zweiten Schritt mit der Komponente A) vermischt.
- 20 12. Verwendung der Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Fasern, Folien, Formkörpern und Schaumstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
EP/EP2005/012232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
C08L55/02 C08L51/04 C08L53/02 C08K3/00

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)  
C08L C08K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | WO 96/23823 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; NIESSNER, NORBERT; KNOLL, KONRAD; NAEGELE, PA) 8 August 1996 (1996-08-08)<br>claim 1<br>page 5, line 36<br>page 21, lines 15-40<br>page 27, lines 15-29<br>page 2, line 38 - page 3, line 3                                   | 1-12                  |
| X         | WO 99/46330 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; KNOLL, KONRAD; NIESSNER, NORBERT; WUENSCH, JO) 16 September 1999 (1999-09-16)<br>abstract; claim 1<br>page 3, lines 35,36<br>page 2, line 11 - page 5, line 31<br>page 6, line 1 - page 8, line 20; examples<br>-----<br>-/-- | 1-12                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family 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<br>7 February 2006 | Date of mailing of the international search report<br>13/02/2006 |
|--|--|

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br>Hammond, A |
|---|----------------------------------|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2005/012232

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | WO 03/011964 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>WAGNER, DANIEL; WEINKOETZ, PETER;<br>MORGENSTERN) 13 February 2003 (2003-02-13)<br>claims 6,8<br>page 2, line 38<br>page 3, lines 26-29<br>page 2, line 4 - page 4, line 20; claims<br>9-14            | 1-12                  |
| X  | WO 00/36010 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>GUENTHERBERG, NORBERT; WUENSCH, JOSEF;<br>ITTEMA) 22 June 2000 (2000-06-22)<br>claims 1,2<br>page 20, lines 11,22,23; claims<br>7,8,5,10,12<br>page 1, line 28 - page 27, line 5<br>page 29, lines 1-29 | 1-12                  |
| X  | US 6 177 517 B1 (GUENTHERBERG NORBERT ET<br>AL) 23 January 2001 (2001-01-23)<br>claim 1<br>column 7, lines 21,15,16<br>column 10, line 32  | 1-12                  |
| X  | WO 00/66662 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>KNOLL, KONRAD; REBIZAK, RICHARD; ANDERLIK,<br>RA) 9 November 2000 (2000-11-09)<br>claim 3<br>page 4, line 41 - page 5, line 44  | 1-12                  |
| X  | US 5 760 134 A (GUENTHERBERG ET AL)<br>2 June 1998 (1998-06-02)<br>claim 1<br>column 6, line 2<br>column 5, lines 8-40<br>column 5, line 44 - column 6, line 57<br>column 9, lines 27,25,34-36<br>column 9, lines 44-60<br>column 11, lines 64-67  | 1-8,12                |
| A  | WO 03/057779 A (DENKI KAGAKU KOGYO<br>KABUSHIKI KAISHA; MIYAKAWA, TAKESHI;<br>OGITA, KATSUHI) 17 July 2003 (2003-07-17)<br>abstract<br>page 7, lines 4-17; claim 1   | 1-12                  |
| P,A  | WO 2005/075561 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>HUBER, ROBERT) 18 August 2005 (2005-08-18)<br>claims 3,1-8   | 1-12                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/012232

| Patent document cited in search report |    | Publication date | Patent family member(s)   | Publication date   |
|--|----|------------------|---|--|
| WO 9623823                             | A  | 08-08-1996       | DE 19503326 A1<br>EP 0807132 A1<br>ES 2175064 T3  | 08-08-1996<br>19-11-1997<br>16-11-2002   |
| WO 9946330                             | A  | 16-09-1999       | AU 3143399 A<br>DE 19810141 A1<br>EP 1062275 A1<br>JP 2002506106 T<br>US 6369160 B1   | 27-09-1999<br>16-09-1999<br>27-12-2000<br>26-02-2002<br>09-04-2002   |
| WO 03011964                            | A  | 13-02-2003       | AT 294218 T<br>BR 0211458 A<br>DE 10136133 A1<br>EP 1414897 A1<br>ES 2240834 T3<br>MX PA04000039 A<br>PL 366935 A1<br>US 2004167279 A1  | 15-05-2005<br>17-08-2004<br>13-02-2003<br>06-05-2004<br>16-10-2005<br>21-05-2004<br>07-02-2005<br>26-08-2004   |
| WO 0036010                             | A  | 22-06-2000       | AT 276316 T<br>AU 1981200 A<br>CN 1334846 A<br>DE 19858141 A1<br>EP 1141122 A1<br>ES 2229799 T3<br>US 6579937 B1  | 15-10-2004<br>03-07-2000<br>06-02-2002<br>21-06-2000<br>10-10-2001<br>16-04-2005<br>17-06-2003   |
| US 6177517                             | B1 | 23-01-2001       | AU 4347096 A<br>CN 1171130 A<br>CN 1171805 A<br>DE 4446896 A1<br>WO 9620248 A1<br>WO 9620249 A1<br>EP 0800554 A1<br>EP 0800555 A1<br>ES 2129886 T3<br>ES 2122714 T3<br>JP 10511418 T<br>JP 10511421 T | 19-07-1996<br>21-01-1998<br>28-01-1998<br>04-07-1996<br>04-07-1996<br>04-07-1996<br>15-10-1997<br>15-10-1997<br>16-06-1999<br>16-12-1998<br>04-11-1998<br>04-11-1998 |
| WO 0066662                             | A  | 09-11-2000       | AT 276317 T<br>AU 4558500 A<br>DE 19920257 A1<br>EP 1181333 A1<br>ES 2226830 T3<br>US 6673857 B1  | 15-10-2004<br>17-11-2000<br>09-11-2000<br>27-02-2002<br>01-04-2005<br>06-01-2004   |
| US 5760134                             | A  | 02-06-1998       | NONE  |  |
| WO 03057779                            | A  | 17-07-2003       | AU 2002357615 A1<br>CN 1646625 A<br>EP 1461386 A1<br>US 2005004303 A1   | 24-07-2003<br>27-07-2005<br>29-09-2004<br>06-01-2005   |
| WO 2005075561                          | A  | 18-08-2005       | NONE  |  |

|  |  |   |
|--|--|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>C08L55/02 C08L51/04 C08L53/02 C08K3/00  |  |   |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  |  |   |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE   |  |   |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )<br>C08L C08K   |  |   |
| 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)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ   |  |   |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  |  |   |
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.  |
| X  | WO 96/23823 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>NIESSNER, NORBERT; KNOLL, KONRAD; NAEGELE,<br>PA) 8. August 1996 (1996-08-08)<br>Anspruch 1<br>Seite 5, Zeile 36<br>Seite 21, Zeilen 15-40<br>Seite 27, Zeilen 15-29<br>Seite 2, Zeile 38 - Seite 3, Zeile 3<br>-----                                     | 1-12  |
| X  | WO 99/46330 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>KNOLL, KONRAD; NIESSNER, NORBERT; WUENSCH,<br>JO) 16. September 1999 (1999-09-16)<br>Zusammenfassung; Anspruch 1<br>Seite 3, Zeilen 35,36<br>Seite 2, Zeile 11 - Seite 5, Zeile 31<br>Seite 6, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 20;<br>Beispiele<br>-----<br>-/-- | 1-12  |
| <input checked="" type="checkbox"/>  | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  |  |   |
| *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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                                    |
| *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  |  | *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden   |
| *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) |  | *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 |
| *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  |  | *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  |
| *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  |  |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>7. Februar 2006   |  | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts<br>13/02/2006   |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Hammond, A   |



| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|---|---|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | WO 03/011964 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>WAGNER, DANIEL; WEINKOETZ, PETER;<br>MORGENSTERN) 13. Februar 2003 (2003-02-13)<br>Ansprüche 6,8<br>Seite 2, Zeile 38<br>Seite 3, Zeilen 26-29<br>Seite 2, Zeile 4 - Seite 4, Zeile 20;<br>Ansprüche 9-14             | 1-12               |
| X   | WO 00/36010 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>GUENTHERBERG, NORBERT; WUENSCH, JOSEF;<br>ITTEMA) 22. Juni 2000 (2000-06-22)<br>Ansprüche 1,2<br>Seite 20, Zeilen 11,22,23; Ansprüche<br>7,8,5,10,12<br>Seite 1, Zeile 28 - Seite 27, Zeile 5<br>Seite 29, Zeilen 1-29 | 1-12               |
| X   | US 6 177 517 B1 (GUENTHERBERG NORBERT ET<br>AL) 23. Januar 2001 (2001-01-23)<br>Anspruch 1<br>Spalte 7, Zeilen 21,15,16<br>Spalte 10, Zeile 32  | 1-12               |
| X   | WO 00/66662 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>KNOLL, KONRAD; REBIZAK, RICHARD; ANDERLIK,<br>RA) 9. November 2000 (2000-11-09)<br>Anspruch 3<br>Seite 4, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 44   | 1-12               |
| X   | US 5 760 134 A (GUENTHERBERG ET AL)<br>2. Juni 1998 (1998-06-02)<br>Anspruch 1<br>Spalte 6, Zeile 2<br>Spalte 5, Zeilen 8-40<br>Spalte 5, Zeile 44 - Spalte 6, Zeile 57<br>Spalte 9, Zeilen 27,25,34-36<br>Spalte 9, Zeilen 44-60<br>Spalte 11, Zeilen 64-67      | 1-8,12             |
| A   | WO 03/057779 A (DENKI KAGAKU KOGYO<br>KABUSHIKI KAISHA; MIYAKAWA, TAKESHI;<br>OGITA, KATSUHI) 17. Juli 2003 (2003-07-17)<br>Zusammenfassung<br>Seite 7, Zeilen 4-17; Anspruch 1   | 1-12               |
| P,A   | WO 2005/075561 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br>HUBER, ROBERT)<br>18. August 2005 (2005-08-18)<br>Ansprüche 3,1-8   | 1-12               |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen

n, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012232

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |            | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |            |              |            |
|--|------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|--------------|------------|
| WO 9623823   | A          | 08-08-1996                    | DE 19503326 A1                    | 08-08-1996                    |            |              |            |
|  |            |                               | EP 0807132 A1                     | 19-11-1997                    |            |              |            |
|  |            |                               | ES 2175064 T3                     | 16-11-2002                    |            |              |            |
| WO 9946330   | A          | 16-09-1999                    | AU 3143399 A                      | 27-09-1999                    |            |              |            |
|  |            |                               | DE 19810141 A1                    | 16-09-1999                    |            |              |            |
|  |            |                               | EP 1062275 A1                     | 27-12-2000                    |            |              |            |
|  |            |                               | JP 2002506106 T                   | 26-02-2002                    |            |              |            |
|  |            |                               | US 6369160 B1                     | 09-04-2002                    |            |              |            |
| WO 03011964  | A          | 13-02-2003                    | AT 294218 T                       | 15-05-2005                    |            |              |            |
|  |            |                               | BR 0211458 A                      | 17-08-2004                    |            |              |            |
|  |            |                               | DE 10136133 A1                    | 13-02-2003                    |            |              |            |
|  |            |                               | EP 1414897 A1                     | 06-05-2004                    |            |              |            |
|  |            |                               | ES 2240834 T3                     | 16-10-2005                    |            |              |            |
|  |            |                               | MX PA04000039 A                   | 21-05-2004                    |            |              |            |
|  |            |                               | PL 366935 A1                      | 07-02-2005                    |            |              |            |
|  |            |                               | US 2004167279 A1                  | 26-08-2004                    |            |              |            |
|  |            |                               | WO 0036010                        | A                             | 22-06-2000 | AT 276316 T  | 15-10-2004 |
|  |            |                               |                                   |                               |            | AU 1981200 A | 03-07-2000 |
| CN 1334846 A                                       | 06-02-2002 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| DE 19858141 A1                                     | 21-06-2000 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| EP 1141122 A1                                      | 10-10-2001 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| ES 2229799 T3                                      | 16-04-2005 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| US 6579937 B1                                      | 17-06-2003 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| US 6177517   | B1         | 23-01-2001                    |                                   |                               |            | AU 4347096 A | 19-07-1996 |
|  |            |                               | CN 1171130 A                      | 21-01-1998                    |            |              |            |
|  |            |                               | CN 1171805 A                      | 28-01-1998                    |            |              |            |
|  |            |                               | DE 4446896 A1                     | 04-07-1996                    |            |              |            |
|  |            |                               | WO 9620248 A1                     | 04-07-1996                    |            |              |            |
|  |            |                               | WO 9620249 A1                     | 04-07-1996                    |            |              |            |
|  |            |                               | EP 0800554 A1                     | 15-10-1997                    |            |              |            |
|  |            |                               | EP 0800555 A1                     | 15-10-1997                    |            |              |            |
|  |            |                               | ES 2129886 T3                     | 16-06-1999                    |            |              |            |
|  |            |                               | ES 2122714 T3                     | 16-12-1998                    |            |              |            |
|  |            |                               | JP 10511418 T                     | 04-11-1998                    |            |              |            |
|  |            |                               | JP 10511421 T                     | 04-11-1998                    |            |              |            |
|  |            |                               | WO 0066662                        | A                             | 09-11-2000 | AT 276317 T  | 15-10-2004 |
| AU 4558500 A                                       | 17-11-2000 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| DE 19920257 A1                                     | 09-11-2000 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| EP 1181333 A1                                      | 27-02-2002 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| ES 2226830 T3                                      | 01-04-2005 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| US 6673857 B1                                      | 06-01-2004 |                               |                                   |                               |            |              |            |
| US 5760134   | A          | 02-06-1998                    | KEINE                             |                               |            |              |            |
| WO 03057779  | A          | 17-07-2003                    | AU 2002357615 A1                  | 24-07-2003                    |            |              |            |
|  |            |                               | CN 1646625 A                      | 27-07-2005                    |            |              |            |
|  |            |                               | EP 1461386 A1                     | 29-09-2004                    |            |              |            |
|  |            |                               | US 2005004303 A1                  | 06-01-2005                    |            |              |            |
| WO 2005075561                                      | A          | 18-08-2005                    | KEINE                             |                               |            |              |            |