

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 501 393 A1 2006-08-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer:

A 2051/2004

(51) Int. Cl.⁸: **B32B 27/28** (2006.01),

(22) Anmeldetag:

06.12.2004

B65D 39/12 (2006.01)

(43) Veröffentlicht am:

15.08.2006

(73) Patentanmelder:

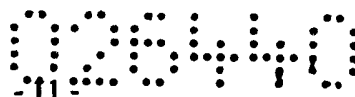
CONSTANTIA PACKAGING AG
A-1010 WIEN (AT)

(54) VERNETZBARE UND ZUR SCHÄUMUNG GEEIGNETE KUNSTSTOFFE FÜR BEHÄLTERVERSCHLÜSSE

- (57) Die Erfindung betrifft vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse A) sogenannte „resilient compounds“, also elastifizierende, weiche thermoplastische Elastomere, sogenannte „soft TPE“ (in der Folge sTPE genannt) und B) vernetzbare, d.h. noch unmittelbar oder mittelbar polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Dien-Copolymerisate (in der Folge „vernetzbar PDs“ oder „vPD“ genannt), wobei die Anteile von A) jene von B) überwiegen.

Aufgrund der für die Nachvernetzung geeigneten, aktivierbaren Doppelbindungen im erfindungsgemäßen Kunststoff-System können Behälterverschlüsse mit den gewünschten Eigenschaften, wie ein über längere Zeiträume andauerndes Elastizitätsverhalten mit ausreichend hoch bleibenden Rückstellkräften und damit verbundenes zufrieden stellendes Dichtungsverhalten hergestellt werden. Dadurch bleiben die Aromastoffe, bedingt durch gezielte Auswahl der Komponenten im Kunststoffgemisch erhalten, was durch die Verhinderung des Fließens des Kunststoffes unter Druck bewirkt wird. Letzteres wird durch die Vernetzung in Verbindung mit dadurch ermöglichten weicheren Einstellung durch Verwendung der Elastomeren („resilient compounds“) in nicht untergeordneten (minor) sondern in überwiegenden (major) Anteilen erreicht.

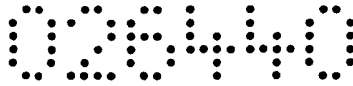
AT 501 393 A1 2006-08-15



Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse A) sogenannte „resilient compounds“, also elastifizierende, weiche thermoplastische Elastomere, sogenannte „soft TPE“ (in der Folge sTPE genannt) und B) vernetzbare, d.h. noch unmittelbar oder mittelbar polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Dien-Copolymerisate (in der Folge „vernetzbare PDs“ oder „VPD“ genannt), wobei die Anteile von A) jene von B) überwiegen.

Aufgrund der für die Nachvernetzung geeigneten, aktivierbaren Doppelbindungen im erfindungsgemäßen Kunststoff-System können Behälterverschlüsse mit den gewünschten Eigenschaften, wie ein über längere Zeiträume andauerndes Elastizitätsverhalten mit ausreichend hoch bleibenden Rückstellkräften und damit verbundenes zufriedenstellendes Dichtungsverhalten hergestellt werden. Dadurch bleiben die Aromastoffe, bedingt durch gezielte Auswahl der Komponenten im Kunststoffgemisch erhalten, was durch die Verhinderung des Fließens des Kunststoffes unter Druck bewirkt wird. Letzteres wird durch die Vernetzung in Verbindung mit dadurch ermöglichten weicherer Einstellung durch Verwendung der Elastomeren („resilient compounds“) in nicht untergeordneten (minor) sondern in überwiegenden (major) Anteilen erreicht.



-1-

Die Erfindung betrifft vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Behälterverschlüsse.

Die erfindungsgemäßen Behälterverschlüsse sind sogenannte „Verschlüsse mit elastischer Dichtung“, welche aufgrund ihrer elastischen Dichtungseigenschaften für festes, flüssiges oder gasförmiges Füllgut geeignet sind.

Es handelt sich dabei entweder um Schraubverschlüsse mit Dichtungsrand aus elastischem Verschlussmaterialien für Ausgussöffnungen mit Innengewinde, wie Schraubstopfen, oder um Schraubverschlüsse mit elastischer Dichtungseinlage für Ausgussöffnungen mit Außengewinde, sogenannte aufschraubbare Verschlusskappen, um Verschlusskappen mit elastischer Dichtungseinlage, um reversibel aufspannbare Deckel mit elastischem Dichtungsring oder um elastische Stopfen, welche ins Innere der Behälter-Ausgussöffnung gleitend eingeführt werden. Diese Behälterverschlüsse sollen möglichst dauerelastisch sein, sodass eine zufriedenstellende Abdichtung zum Füllgut erzielt wird. Bei Schraubstopfen und Aufspanndeckeln ist das Verschlussmaterial als Dichtungsring, bei Kappen- und Kronenverschlüssen als Dichtungsplättchen ausgebildet. Bei Verschlussstopfen sollte zumindest der Kern elastische Dichtungseigenschaften besitzen.

Wesentlich für einen technisch hochwertigen Verschluss ist es, dass das elastische Dichtungsmaterial nicht mit der Zeit unter dem Druck, unter welchem es während der Ausübung seiner Dichtungswirkung steht, Fließeigenschaften zeigt und dadurch allmählich seine Form verändert. Dabei kann das Verschlussmaterial im Dichtungsbereich dünner werden und dadurch an Rückstellkraft verlieren. Durch einen etwaigen Verlust an Rückstellkraft lässt die Dichtungswirkung mit der Zeit nach und es kommt - insbesondere, wenn der gefüllte, verschlossene Behälter wechselnden Temperaturen ausgesetzt ist - zu allmählichem Füllgutverlust. Dies ist insbesondere bei flüssigem und gasförmigem Füllgut - sogenanntes „Füllgut-Ausschwitzten“ - der Fall. Es ist aber auch möglich, dass Luft in das Füllgut eindiffundiert, was bei empfindlichem Füllgut, wie beispielsweise Wein, zu einer unerwünschten Partialoxidation bestimmter Komponenten und damit zum Verlust des Aroma, wie dem Weinbouquet führt.

Genau diese nachteiligen Eigenschaften besitzen fast alle bekannten Kunststoff-Verschlüsse für Weinflaschen, da sie aus unvernetzten Polymeren hergestellt sind. Diese bestehen überwiegend aus einfachem Polyethylen (PE) oder Ethylen-Copolymeren (CPE), wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) in Kombination mit untergeordneten



-2-

Anteilen an sogenannten „resilient components“, das sind elastifizierenden Komponenten, wie mittels Metallocen-Katalysatoren hergestellte Polyolefine oder Styrol-Butadien-Styrol-Copolymere. Diese bekannten Verschluss-Materialien sind in der WO-A-00/15696 beschrieben, jedoch weisen diese durch die Kombination der relativ harten PEs oder CPEs mit den als Weichmacher wirkenden elastifizierenden Komponenten unzufriedenstellende Eigenschaften hinsichtlich ihrer Dauerstandfestigkeit unter Druck auf. Dies deshalb, da diese bekannten Verschlussstopfen entweder - um auch nach längerer Druckbelastung als Verschlussmaterial noch einigermaßen brauchbare Rückstellkräfte aufzuweisen - mit hohen Anfangs -Rückstellkräften und das bedeutet mit geringen Anteilen an Elastifizier-Komponente, also relativ hart, ausgestattet sind, oder - bei Anwendung höherer Anteile an Elastifizier-Komponente - auch in kaltem Zustand zu starke Fließeigenschaften aufweisen. Dadurch ist zu beobachten, dass Rotwein in Flaschen, welche mit Stopfen aus derartigen Materialien „verkorkt“ sind, bereits nach ca. 18 Monaten Lagerzeit abbaut bzw. „bricht“. Bei Weißwein ist bereits nach 12 Monaten Lagerzeit eine spürbare Aromaveränderung zu bemerken, weil diese Kunststoff-„Korken“ durch ihre Langzeit-Fließeigenschaften unter Druck allmählich an Rückstellkraft verlieren und es dadurch allmählich zu einer Eindiffusion von Luftsauerstoff in den Füllgutraum kommt.

Somit ist man gezwungen, auf das Verschlussmaterial mit den besten dauerelastischen Eigenschaften zurückzugreifen, nämlich Naturkork.

Allerdings kann die Nachfrage nach hochwertigen Flaschenverschlüssen heute nicht mehr voll von entsprechend hochwertigem Kork gedeckt werden. Außerdem kommt es durch die hohe Nachfrage und den dadurch entstehenden Engpässen auch bei den Lagerkapazitäten für Roh-Kork durch minderwertige (feuchte) Lagerplätze immer häufiger zu Schimmelbefall einzelner Korkpartien, wodurch der Kork durch Schimmel-Stoffwechselprodukte kontaminiert wird. Diese Schimmel-Stoffwechselprodukte bzw. deren Abbauprodukte weisen jedoch reaktive Gruppen, wie Amingruppen auf, welche mit den Aromastoffen im Füllgut - im Wein sind das häufig aldehydische und ketonische Komponenten - unter Bildung Geschmacks- bzw. Geruchs-neutraler oder übel-schmeckender Stoffe, wie Schiff'schen Basen reagieren können. Diese chemische Reaktion ist eine Ursache für das sogenannte „Korkeln von Wein“ und somit dessen Bouquet- und Aroma-Zerstörung.

Die Schimmel-Stoffwechselprodukte bzw. deren Abbauprodukte sind aber auch leicht chlorierbar, sodass daraus bei der üblichen Chlorbleiche von Kork stark bitter schmeckende chlorierte Verbindungen ent-



-3-

stehen. Deren bekanntester Vertreter ist das 2,4,6-Trichloranisol (TCA), welches in der Literatur als der Hauptverursacher für das „Korkeln von Wein“, das aufgrund seines penetranten Bitter-Geschmackes spürbar ist, beschrieben wird (Zeitschrift: Der Winzer 02/2003 Seite 10).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Kunststoffe für Behälterverschlüsse anzugeben, welche zwar die dauerelastischen Eigenschaften von Naturkork, nicht aber dessen nachteilige Eigenschaften, wie das „Korkeln“ aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse enthaltend

A) sogenannte „resilient compounds“, also elastifizierende, weiche thermoplastische Elastomere, sogenannte „soft TPE“ (in der Folge sTPE genannt) und

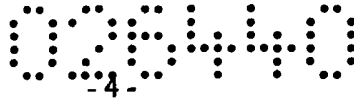
B) vernetzbare, d.h. noch unmittelbar oder mittelbar polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Dien-Copolymerisate (in der Folge „vernetzbare „PDs“ oder „vPD“ genannt),

wobei die Anteile von A) jene von B) überwiegen. Vorzugsweise liegen die Anteile von A) in einem Bereich zwischen 60 bis 80 Gew.% und die Anteile von B) in einem Bereich zwischen 20 bis 40% Gew.% .

Dabei enthalten die Komponenten A) Gemische bestehend aus A1) 10 bis 70 Gew.-% - vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% (bezogen auf die Behälterverschluss-Gesamt Rezeptur) eines oder mehrerer weicher, thermoplastischer Elastomere vom Typ der Styrol-Block-[Ethylen-Buten]Block-StyrolBlock-Copolymere, sogenannte SEBS, und A2) 10 bis 70 Gew.-% - vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer weicher, nicht mittels Metallocen-Katalysatoren polymerisierter, thermoplastischer Polyolefin-Elastomere, sogenannte „non-Metallocene soft TPE“ (in der Folge nMstTPE genannt).

Bei den Komponenten des Typs A) - d.s. die resilient compounds oder TPE - kommen bevorzugt solche des Typs A1) - das sind die SEBS - infrage, die Shore A-Härten (gemessen am ungeschäumten Rein-Polymer nach ISO 868) zwischen 40 und 90 aufweisen. Darunter fallen Komponenten wie LAPRENE 83F000959 oder 83F000960 oder 83F000962 der Firma So.F.Tex. S.p.A. (Italien), sowie besonders bevorzugt solche mit Shore A-Härten zwischen 40 und 65, wie DryFlexA 2 6000450 von der Firma Elastoteknik (Schweden).

Als Komponenten des Typs A2) - d.s. die nMstTPE - kommen Copolymerisate von Ethylen mit länger(seiten)kettigen Comonomeren infrage, wie Ethylen-Butylacrylat-Copolymere, welche nicht mittels Metallocen-Katalysatoren hergestellt sind. Es handelt sich dabei beispielsweise

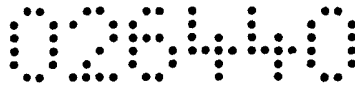


um die Komponenten ELVALOY 3427 AC oder ELVALOY 3217 von der Firma DuPont. Bevorzugt sind weiche, elastische Polymere wie Octen-(3)-Copolymere. Polyethylen und/oder einfache, übliche Ethylen-Copolymere, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sind keine STPEs im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Als Komponenten des Typs B) - d.s. die vPD - kommen Dien-(Co)-Polymere infrage, welche pro Dien-Einheit auch nach deren Einbau in das vPD-Molekül noch eine Doppelbindung aufweisen, die direkt - beispielsweise durch energiereiche Strahlung wie Elektronen- oder γ -Strahlung - oder durch Radikal-Initiatoren, die erst bei höherer Temperatur als die Formtemperatur anspringen, zur vernetzenden Nachpolymerisation aktivierbar ist. Weiters kommen Dien-Einheiten infrage, die indirekt aktivierbar sind. Dabei handelt es sich beispielsweise um sogenannte „verkappte“ Doppelbindungen. Typische vPD für die vernetzende indirekte Nachpolymerisation sind Dodecadienyl-Silan-Ethylen-Copolymere. Die vernetzende Nachpolymerisation wird dabei - nach der Formgebung und nachträglicher Freigabe der verkappten Doppelbindungen durch Hydrolyse - in an sich bekannter Weise durch Radikalinitiatoren oder auch durch energiereiche Strahlung initiiert.

Dabei sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter direkt nachpolymerisierbaren Doppelbindungen solche verstanden werden, die - wie bei Polybutadien - eine thermoplastische Verformung des Polymers (beispielsweise in einer Extrusion) zulassen ohne, dass die Vernetzungsreaktion sofort anspringt, die aber bei nachträglicher weiterer Temperaturerhöhung unter Reaktion mit dem Vernetzungsmittel (beispielsweise Schwefel in der bekannten Vulkanisierungs-Reaktion) zur Vernetzung des Polymers führen. Unter indirekt nachpolymerisierbaren Doppelbindungen werden solche verstanden, welche während der thermoplastischen Verformung noch in reaktionsträger („verkappter“) Form vorliegen und die erst nachträglich durch chemische Behandlung, beispielsweise hydrolytische Abspaltung einer Silanyl-Gruppe, aktiviert und unter Katalyse mittels eines entsprechenden Polymerisationskatalysators zur Vernetzungsreaktion gebracht werden. Ein Beispiel für ein derartiges indirekt polymerisierbares vPD sind die VISICO-Ambicat-Systeme der Firma BOREALIS. Die nachträgliche Vernetzung erfolgt bei solchen Systemen durch Dämpfen mit Wasserdampf zur hydrolytischen Abspaltung der Silanyl-Gruppe und Tempern bei erhöhter Temperatur, wobei die Katalysator-initiierte, radikalische Polymerisation der Vernetzungs-Doppelbindungen anspringt.

Als vPD kommen auch folgende Komponenten infrage: Vulkanisierbare Polydiene wie natürlicher Kautschuk (Polyisopren) oder synthetischer



-5-

Kautschuk (Polyneopren, Polybutadien, Silikonkautschuk, etc.), wobei bei diesen die Vulkanisierung die Rolle der Nachvernetzung übernimmt. Allerdings sind solche Systeme weniger bevorzugt.

Optional können die erfindungsgemässen, vernetzbaren und zur Schäumung geeigneten Kunststoffe für Behälterverschlüsse auch noch - neben den üblichen Farbstoffen, Stabilisatoren und Zusatzstoffen - Komponenten C) in einem Anteil von 0- 20 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtrezeptur) enthalten, welche mittels Metallocen-Katalysatoren polymerisierte thermoplastische Polyolefine (in der Folge MTPO genannt) sind. Dabei kommen übliche thermoplastische Polyolefine wie EXACT von der Firma Exxon oder AFFINITY von der Firma Dow oder einfache LLDPE-Typen infrage.

In einer besonderen Ausführungsform können die erfindungsgemässen Kunststoffe Granulate oder Gemische daraus sein, welche auch noch mineralisch und/oder organisch gefüllt sein können.

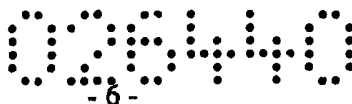
Dabei haben sich für bestimmte Anwendungszwecke, wie der Feineinstellung der Härte und der Rückstellkräfte der fertig vernetzten elastischen Dichtungsmaterialien, Füllgrad - Anteile an mineralischen Füllstoffen von bis zu 5 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des gesamten Kunststoff-Granulatgemisches herausgestellt. Besonders bevorzugt unter den mineralischen Füllstoffen sind Gemische von 95 - 70 Gew.-% Talkum mit 5 - 30 Gew.-% Kreide, wobei bis zu 98% der Komponenten auf eine Korngröße von kleiner gleich 30 µm, vorzugsweise kleiner gleich 10 µm gemahlen sind.

Zur Einstellung einer gewissen Hydrophilie der elastischen Dichtungsmaterialien haben sich zur Erhöhung der Rückstellkräfte bei Kontakt mit Wasser enthaltendem Füllgut und dadurch bewirkter Quellung organische Füllstoffe, wie Stärke- oder Zellulosepulver, vorzugsweise mikrokristalline Cellulose als vorteilhaft herausgestellt. Der Füllgrad liegt dabei in einem Bereich von bis zu 15 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des gesamten (noch ungefüllten) Kunststoff-Granulatgemisches.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung von geschäumten, dauerelastischen Behälterverschlüssen umfassend folgende Schritte:

1. thermoplastisches Verformen des erfindungsgemässen vernetzbaren und zur Schäumung geeigneten Kunststoffes bei gleichzeitiger Schäumung und
2. anschließende, direkte oder indirekte Vernetzung der in der Komponente B) des Kunststoffes vorliegenden, aktivierbaren Doppelbindungen.

Weitere Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens sind gemäß



Unteransprüche offenbart.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1: Herstellung eines vernetzten Verschlussstopfen, welcher Metallocen-katalysiert hergestellte TPE enthält:

Es wird ein Kunststoff-Granulatgemisch hergestellt aus A) 70 Gew.-% an elastifizierenden Komponenten und zwar: A1) 40 Gew.-% bezogen auf die Kunststoff-Granulat-Gemisch-Gesamtmenge eines SEBS mit dem Markennamen LAPRENE 83F000960 (So.F.Ter.S.p.A.; Italien; mit Shore A-Härte 90) plus A2) 30 Gew.-% bezogen auf die Kunststoff-Granulat-Gemisch-Gesamtmenge eines SEBS mit dem Markennamen DryFlexA 2600450 (Elastoteknik; Schweden; mit Shore A-Härte 45) und B) 20 Gew.-% vPD in Form eines Ethylen-a,w-Dien-Copolymers mit dem Handelsnamen VISICO LE 4421 zusammen mit dem Vernetzungskatalysator AMBICAT LE 4476 (im Verhältnis 93 : 7 Gew.-%; beide von BOREALIS). Der Rest auf 100 Gew.-% wird mit 10 Gew.-% bezogen auf die Kunststoff-Granulat-Gemisch-Gesamtmenge eines zu 20 Gew.-% mineralisch gefüllten Compounds aus einem mittels Metallocen-Katalysatoren hergestellten LLDPEs (Type LE 6520 der Fa. BOREALIS als MTPO-Komponente) aufgefüllt.

Die mineralische Füllung des Compounds besteht aus 80% Talkum : 20% Kreide. Der mineralischen Füllgrad beträgt daher 2%.

Der vorgenannte Anteil an Vernetzungskatalysator (AMBICAT) wird erst unmittelbar vor der Verwendung des Kunststoff-Granulatgemisches zur Formgebung durch Spritzgußtechnik und nach Trocknung des Kunststoff-Granulatgemisches - 4 Stunden bei 80 °C - zugesetzt, um eine vorzeitige Zersetzung der verkapenden Gruppen und/oder des Katalysators zu vermeiden. Unmittelbar vor der Formgebung werden in das Kunststoff-Granulatgemisch noch 3 Gew.-% eines chemischen Treibmittels und zwar TRACEL PO 4155 F (TRAMACO; Bundesrepublik Deutschland) eingemischt.

Die Mischung wird bei 170°C im Spritzgußverfahren zu Verschlussstopfen mit 43,2 mm Länge und 21,9 mm Durchmesser verarbeitet. Zur hydrolytischen Abspaltung der verbleibenden, verkappten Doppelbindungen der VISICO-Komponente und zur Einleitung von deren vernetzender Nachpolymerisation werden die abgekühlten Formlinge 100 Stunden lang im Autoklaven bei 90°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit getempert.

Nach deren Trocknung weisen die so hergestellten Verschlussstopfen folgende Eigenschaften auf:

Dimension: 42,5 mm Länge bei 21,5 mm Durchmesser.

Mittleres Gewicht: 8,5 g.



-7-

Dichte: 0,55 g/cm³.

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 60,9

Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 16,2

Wiederholung der Messung nach 1 Jahr als Verschlussstopfen in einer Weinflasche:

Dimension (ausgezogen, unkomprimiert): 42,7 mm Länge bei 21,3 mm Durchmesser.

Mittleres Gewicht: 8,5 g.

Dichte : 0,56 g/cm³

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 61

Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 15,5

Der Verschlussstopfen zeigt somit kaum Dauerkompressionserscheinungen und daher auch kaum eine erhöhte „Härte“ bei einer immer noch im Soll-Bereich liegenden Rückstellkraft:

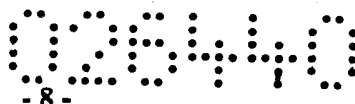
Beispiel 2: Herstellung eines vernetzten Verschlussstopfen, welcher frei von Metallocen-katalysiert hergestellten Komponenten ist:

Es wird ein Kunststoff-Granulatgemisch hergestellt aus A) 85 Gew-% an elastifizierenden Komponenten und zwar: A1) 15 Gew % eines SEBS (LAPRENE 83F000960) plus A2) 70 Gew-% nMSTPE in Form eines Ethylen-Butylacrylat-Copolymers mit dem Handelsnamen ELVALOY 3217 AC (17% BA-Anteil) und B) 15 Gew-% eines VPD und zwar eines zu 20 Gew-% bezogen auf das reine Compound mit mikrokristalliner Zellulose gefüllten Compounds aus einem Ethylen- α , ω -Dien-Copolymer mit verkappter ω -Doppelbindung (Handelsname VISICO LE 4421 von BOREALIS) im Gemisch mit einem Nachvernetzungskatalysator mit dem Handelsnamen AMBICAT LE 4476.

Dabei wird der Nachvernetzungskatalysator erst nach der Compound-Herstellung, welche durch Einknetung der mikrokristallinen Zellulose in das VPD im Zweischneckenextruder erfolgte, dem gesamten Kunststoff-Granulatgemisch zugegeben. Diese Zugabe erfolgt erst unmittelbar vor der Formung der Verschlussstopfen durch Spritzguß und zwar zu 7 Gew-% bezogen auf den VISICO-Anteil - d.h. 0,95 Gew-% bezogen auf das gesamte Kunststoff-Granulatgemisch. Weiters werden 3 Gew.-Teile auf 97 Gew.-Teile des gesamten Kunststoff-Granulatgemisches eines chemischen Treibmittels und zwar TRACEL PO 4155 F (TRAMACO; Bundesrepublik Deutschland) zugesetzt.

Die Mischung wird bei 220°C im Spritzgußverfahren zu Verschlussstopfen mit 42,5 mm Länge und 21,2 mm Durchmesser verarbeitet.

Zur hydrolytischen Abspaltung der verbleibenden verkappten Doppelbindungen der VISICO-Komponente und zur Einleitung von deren vernetzender



Nachpolymerisation werden die abgekühlten Formlinge 100 Stunden lang im Autoklaven bei 90°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit getempert.

Nach deren Trocknung weisen die so hergestellten Verschlussstopfen folgende Eigenschaften auf:

Dimension: 42,5 mm Länge bei 21,2 mm Durchmesser.

Mittleres Gewicht: 8,2 g.

Dichte: 0,55 g/cm³.

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 83,5

Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 17

Wiederholung der Messung nach 1 Jahr als Verschlussstopfen in einer Weinflasche:

Dimension (ausgezogen, unkomprimiert): 42,5 mm Länge bei 21,1 mm Durchmesser.

Mittleres Gewicht: 8,2 g.

Die Dichte des Stopfen war somit praktisch gleich geblieben bei 0,55 g/cm³

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 85

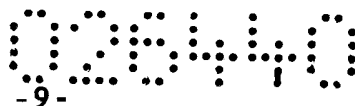
Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 16,5

Der Verschlussstopfen zeigte somit praktisch keine Dauerkompressionserscheinungen und daher auch keine erhöhte „Härte“ bei im Soll-Bereich bleibender Rückstellkraft.

Beispiel 3: Herstellung eines vernetzten Verschlussstopfen, welcher frei von Metallocen-katalysiert hergestellten Komponenten ist und teilweise auf Naturkautschuk basiert:

Es wird in einem Kneter eine Masse hergestellt aus A) 55 Gew-% eines thermoplastischen Elastomeren und zwar ein SEBS-sTPE mit der Bezeichnung DryFlex A 2 600450 der Firma Elastoteknik (Schweden) mit einer Shore A-Härte von 45 plus B) 45 Gew-% einer Naturkautschuk-„Gummimischung“ Type NBR 70 sh crème der Firma WEISSMANTEL (Wien) als vPD, welche als „Vernetzungskatalysator“ elementaren Schwefel in der üblichen Menge für eine Gummivulkanisation bezogen auf den Anteil der vPD-Komponente enthält. Die Masse wird bei 70°C extrudiert und gleichzeitig durch CO₂-Zudosierung aufgeschäumt und dabei in ein Schäumungs- und Kalibrierungswerkzeug, das am Schneckenende an den Extruder angeflanscht ist und eine Nachtemperungsstrecke aufweist, gepresst.

Die Nachtemperungsstrecke ist auf ca. 200°C - mit fortschreitender Länge fallend auf 170°C - geheizt und erlaubt eine Temperung für etwa 5 Minuten. Es werden durch Vulkanisierung vernetzte Stränge mit einem Durchmesser von 22 mm erhalten.



Von den Strängen werden zylindrische Stücke mit einer Länge von 42,5 mm geschnitten, welche folgende Eigenschaften aufweisen:
Mittleres Gewicht der Verschlussstopfen-Stücke: 7 g.

Dichte: 0,43 g/cm³.

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 62

Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 16

Wiederholung der Messung nach 1 Jahr als Verschlussstopfen in einer Weinflasche:

Dimension (ausgezogen, unkomprimiert): 42,5 mm Länge bei 22 mm Durchmesser.

Mittleres Gewicht: 7 g.

Die Dichte des Stopfen war somit gleich geblieben bei 0,43 g/cm³

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 64

Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 15,5

Der Verschlussstopfen zeigt somit praktisch Dauerkompressionserscheinungen und daher auch keine erhöhte „Härte“, sondern eine absolut im Soll-Bereich bleibende Rückstellkraft.

Vergleichsbeispiel (zum Stand der Technik):

Aus einem Gemisch aus 75 Gew-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (EVA mit 16% VA) und 20 Gew-% eines Metallocen-katalysiert hergestellten Polyethylens mit 3% eines chem. Treibmittels und 2% eines Pigment-Masterbatches werden in einer Krauss-Maffei-Spritzgußmaschine Weinflaschenstopfen gespritzt.

Dimension: 42 mm Länge bei 21,5 mm Durchmesser.

Mittleres Gewicht: 7,6 g.

Die Stopfen wiesen somit eine Dichte auf von 0,5 g/cm³.

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 64,6

Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 17,2

Wiederholung der Messung nach 1 Jahr als Stopfen in einer Weinflasche:

Dimension (ausgezogen, unkomprimiert): 42,6 mm bei 20,7 mm Durchmesser.

Mittleres Gewicht: 7,6 g.

Der Stopfen wies somit eine Dichte auf von 0,53 g/cm³

Kompressionskraft (Soll 60 - 100): 84,5

Rückstellkraft nach 1 min (Soll: 15 - 17): 13,2

Der Stopfen zeigte somit Dauerkompressionserscheinungen und dadurch auch eine erhöhte „Härte“ (höhere Kompressionskraft) bei einer unter die Minimum-Soll-Bedingung gefallenen Rückstellkraft.

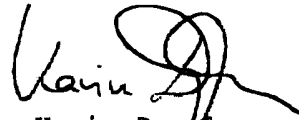
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die erfindungsgemäßen Kunst-

005440
-10-

stoffe aufgrund ihrer aktivierbaren Doppelbindungen bei ihrer Verarbeitung zu Behälter-verschlüssen mit den gewünschten Eigenschaften, wie ein über längere Zeiträume andauerndes Elastizitätsverhalten und damit verbundenes zufriedenstellendes Dichtungsverhalten führen. Durch die Verhinderung des Fließens des Kunststoffes unter Druck wird auch bewirkt, dass die Aromastoffe im Füllgut besser erhalten bleiben. Dieser Effekt wird insbesondere dadurch erreicht, dass durch die Vernetzung die Verwendung der Elastomeren (der "resilient compounds") in überwiegendem Anteil und damit eine besonders weiche, besonders gut Unebenheiten am Behälterverschluss ausfüllende und damit besonders gut abdichtende Einstellung bei gleichzeitig auch Langzeithohen Rückstellkräften ermöglicht wird, ohne Gefahr des Wegfließens des Kunststoffes.

Wien, 6. Dezember 2004

CONSTANTIA PACKAGING AG
vertreten durch:



Dr. Karin Dangler
(Ausweis Nr. 419)

06.12.2004
G64-1400-PAI.. KD/K

CONSTANTIA PACKAGING AG
in Wien (AT)

Patentansprüche:

1. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse enthaltend

A) sogenannte „resilient compounds“, also elastifizierende, weiche thermoplastische Elastomere, sogenannte „soft TPE“ (in der Folge sTPE genannt) und

B) vernetzbare, d.h. noch unmittelbar oder mittelbar polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Dien-Copolymerisate (in der Folge „vernetzbare PDs“ oder „vPD“ genannt),

wobei die Anteile von A) jene von B) überwiegen.

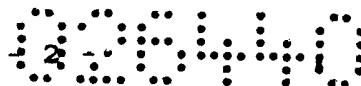
2. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile von A) in einem Bereich zwischen 60 bis 80 Gew.-% und die Anteile von B) in einem Bereich zwischen 40 bis 20% Gew.-% liegen.

3. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie C) Komponenten in einem Anteil von 0 - 20 Gew.-% aufweisen, welche mittels Metallocen-Katalysatoren polymerisierte thermoplastische Polyolefine (in der Folge MTPO genannt) sind.

4. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) Gemische bestehend aus A1) 10 bis 70 Gew.-% - vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% (bezogen auf die Behälterverschluss-Gesamtmenge) eines oder mehrerer weicher, thermoplastischer Elastomere vom Typ der Styrol-Block-[Ethylen-Buten]Block-StyrolBlock-Copolymere, sogenannte SEBS und A2) 10 bis 70 Gew.-% - vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer weicher, nicht mittels Metallocen-Katalysatoren polymerisierter, thermoplastischer Polyolefin-Elastomere, sogenannte „non-Metallocene soft TPE“ (in der Folge nMsTPE genannt) enthält.

5. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten des Typs A2) durch Copolymerisierung von Olefinen mit nicht-endständigen Doppelbindungen und Ethylen unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren herstellbar sind.

6. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff des Typs A2) Shore



A-Härten, gemessen am ungeschäumten Kunststoff nach ISO 868, zwischen 40 und 65 aufweist.

7. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff des Typs A1) Shore A-Härten, gemessen am ungeschäumten Kunststoff nach ISO 868, zwischen 40 und 90 aufweist.

8. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Dien-(Co)-Polymere (im Folgenden vPD genannt) vorliegen, welche pro Dien-Einheit auch nach deren Einbau in das vPD-Molekül noch zumindest eine Doppelbindung aufweisen, die für eine vernetzende Nachpolymerisation aktivierbar ist.

9. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindung(en) der Dien-Einheit direkt, vorzugsweise durch energiereiche Strahlung, wie Elektronen- oder γ -Strahlung, oder durch Radikalinitiatoren, die erst bei höherer Temperatur als die Formtemperatur anspringen, für eine vernetzende Nachpolymerisation aktivierbar ist (sind).

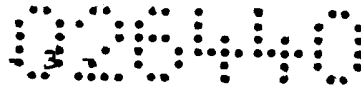
10. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindung(en) der Dien-Einheit indirekt aktivierbar ist (sind), wobei es sich um „verkappte“ Doppelbindungen handelt, die erst nach erfolgter Formgebung zum Behälterverschluss für die vernetzende Nachpolymerisation freigegeben werden.

11. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die indirekt aktivierbaren, verkappten Doppelbindungen durch Dienyl-Silan-Ethylen-Copolymere bereitgestellt werden.

12. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Form eines Kunststoff-Granulat-Gemisches, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Komponenten A), B) oder C) mineralische Füllstoffe von bis zu 5 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des gesamten Kunststoff-Granulat-Gemisches enthält.

13. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Form eines Kunststoff-Granulat-Gemisches, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Komponenten A), B) oder C) organische Füllstoffe, wie Stärke oder Zellulosepulver, vorzugsweise mikrokristalline Cellulose, von bis zu 15 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des gesamten Kunststoff-Granulat-Gemisches enthält.

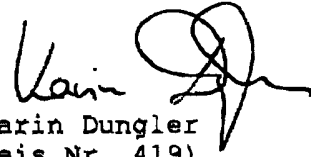
14. Verfahren zur Herstellung von geschäumten, dauerelastischen



Behälterverschlüssen umfassend folgende Schritte:

1. thermoplastisches Verformen eines vernetzbaren und zur Schäumung geeigneten Kunststoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 13 bei gleichzeitiger Schäumung und
 2. anschließende, direkte oder indirekte Vernetzung der in der Komponente B) des Kunststoffes vorliegenden, aktivierbaren Doppelbindungen.
15. Verfahren nach Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, dass die Schäumung auf physikalischem Weg bei der Extrusion des Kunststoffes erfolgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schäumung auf chemischem Weg durch Treibmittel im Rahmen eines Spritzgussverfahrens erfolgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachvernetzung direkt erfolgt, wobei der geschäumte Kunststoff auf höhere Temperaturen als die Spritzguss- oder Extrusionstemperatur zur Aktivierung der Radikalinitiatoren oder des Starts einer Vulkanisationsreaktion gebracht wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachvernetzung direkt durch Strahleninduktion erfolgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachvernetzung indirekt durch Dämpfung mit Wasserdampf zur Abspaltung der verkappten Doppelbindungen unter anschließenden Erwärmen zur Induzierung einer radikalischen Vernetzung erfolgt.

CONSTANTIA PACKAGING AG
vertreten durch:


Dr. Karin Dungler
(Ausweis Nr. 419)

011322

22 September 2005
C64-14000-pAT KD/K

CONSTANTIA PACKAGING AG
in Wien (AT)

(Neue) Patentansprüche:

1. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse enthaltend

A) sogenannte „resilient compounds“, also elastifizierende, weiche thermoplastische Elastomere, sogenannte „soft TPE“ (in der Folge sTPE genannt) bestehend aus A1) 10 bis 70 Gew.-% - vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% (bezogen auf die Behälterverschluss-Gesamtrezeptur) eines oder mehrerer weicher, thermoplastischer Elastomere vom Typ der Styrol-Block-[Ethylen-Buten]Block-StyrolBlock-Copolymere, sogenannte SEBS und A2) 10 bis 70 Gew.-% - vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer weicher, nicht mittels Metallocen-Katalysatoren polymerisierter, thermoplastischer Polyolefin-Elastomere, sogenannte „non-Metallocene soft TPE“ (in der Folge nMsTPE genannt) und

B) vernetzbare, d.h. noch unmittelbar oder mittelbar polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Dien-Copolymerisate (in der Folge „vernetzbare PDs“ oder „vPD“ genannt),
wobei die Anteile von A) jene von B) überwiegen.

2. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe für Behälterverschlüsse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile von A) in einem Bereich zwischen 60 bis 80 Gew.% und die Anteile von B) in einem Bereich zwischen 40 bis 20% Gew.% liegen.

3. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie C) Komponenten in einem Anteil von 0 - 20 Gew.-% aufweisen, welche mittels Metallocen-Katalysatoren polymerisierte thermoplastische Polyolefine (in der Folge MTPO genannt) sind.

4. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten des Typs A2) durch Copolymerisierung von Olefinen mit nicht-endständigen Doppelbindungen und Ethylen unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren herstellbar sind.

5. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff des Typs A2) Shore A-Härten, gemessen am ungeschäumten Kunststoff nach ISO 868, zwischen 40 und 65 aufweist.

NACHGEREICHT

6. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff des Typs A1) Shore A-Härten, gemessen am ungeschäumten Kunststoff nach ISO 868, zwischen 40 und 90 aufweist.

7. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Dien-(Co)-Polymere (im Folgenden vPD genannt) vorliegen, welche pro Dien-Einheit auch nach deren Einbau in das vPD-Molekül noch zumindest eine Doppelbindung aufweisen, die für eine vernetzende Nachpolymerisation aktivierbar ist.

8. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindung(en) der Dien-Einheit direkt, vorzugsweise durch energiereiche Strahlung, wie Elektronen- oder γ -Strahlung, oder durch Radikalinitiatoren, die erst bei höherer Temperatur als die Formtemperatur anspringen, für eine vernetzende Nachpolymerisation aktivierbar ist (sind).

9. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelbindung(en) der Dien-Einheit indirekt aktivierbar ist (sind), wobei es sich um „verkappte“ Doppelbindungen handelt, die erst nach erfolgter Formgebung zum Behälterverschluss für die vernetzende Nachpolymerisation freigegeben werden.

10. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die indirekt aktivierbaren, verkappten Doppelbindungen durch Dienyl-Silan-Ethylen-Copolymere bereitgestellt werden.

11. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Form eines Kunststoff-Granulat-Gemisches, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Komponenten A), B) oder C) mineralische Füllstoffe von bis zu 5 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des gesamten Kunststoff-Granulat-Gemisches enthält.

12. Vernetzbare und zur Schäumung geeignete Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Form eines Kunststoff-Granulat-Gemisches, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Komponenten A), B) oder C) organische Füllstoffe, wie Stärke oder Zellulosepulver, vorzugsweise mikrokristalline Cellulose, von bis zu 15 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des gesamten Kunststoff-Granulat-Gemisches enthält.

13. Verfahren zur Herstellung von geschäumten, dauerelastischen Behälterverschlüssen umfassend folgende Schritte:

1. thermoplastisches Verformen eines vernetzbaren und zur

011302

Schäumung geeigneten Kunststoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 12 bei gleichzeitiger Schäumung und

2. anschließende, direkte oder indirekte Vernetzung der in der Komponente B) des Kunststoffes vorliegenden, aktivierbaren Doppelbindungen.

14. Verfahren nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, dass die Schäumung auf physikalischem Weg bei der Extrusion des Kunststoffes erfolgt.

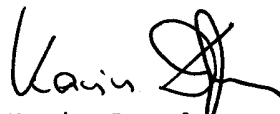
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schäumung auf chemischem Weg durch Treibmittel im Rahmen eines Spritzgussverfahrens erfolgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachvernetzung direkt erfolgt, wobei der geschäumte Kunststoff auf höhere Temperaturen als die Spritzguss- oder Extrusionstemperatur zur Aktivierung der Radikalinitiatoren oder des Starts einer Vulkanisationsreaktion gebracht wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachvernetzung direkt durch Strahleninduktion erfolgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachvernetzung indirekt durch Dämpfung mit Wasserdampf zur Abspaltung der verkappten Doppelbindungen unter anschließenden Erwärmen zur Induzierung einer radikalischen Vernetzung erfolgt.

CONSTANTIA PACKAGING AG
vertreten durch:



Dr. Karin Dungler
(Ausweis Nr. 419)

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : B32B 27/28 (2006.01); B65D 39/12 (2006.01)
Recherchierter Prüfstoß (Klassifikation): B32B 27/00; B65D 39/12
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC; PAJ
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 6. Dezember 2004 eingereichten Ansprüchen 1-19 erstellt.

Kategorie ⁷	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO 2001/002263 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 11. Jänner 2001 (11.01.2001) <i>Seite 5, Zeile 16 - Seite 6, Zeile 23; Seite 7, Zeilen 25 - 33; Seite 9, Zeilen 18 - 29; Seite 10, Zeile 3 - Seite 11, Zeile 13; Patentansprüche 1,3,9,10.</i>	1-4,8,9,14,16
Y	--- " --- --	1-6,12
Y	DE 10241022 A1 (MÜLLER J.), 11. März 2004 (11.03.2004) [0021] - [0023]; Patentansprüche 1,7,9,10,13-16 --	1-4
Y	WO 2001/068466 A1 (BARLOG W.), 20. September 2001 (20.09.2001) <i>Seite 5, Zeile 26 - Seite 6, Zeile 8; Patentansprüche.</i> --	5,6
Y	US 5480915 A (BURNS D.L.), 2. Jänner 1996 (02.01.1996) <i>Spalte 3, Zeile 43 - Spalte 5, Zeile 67; Patentanspruch</i> --	12
A	Presseartikel 19. Februar 2003 (19.02.2003) [online]: TPE glasklar, Korkelastomere, Schäume. Kreativität gefragt. URL: www.plastverarbeiter.de/product/33730b8c0b6.print.html <i>Presseartikel [online] TPE glasklar, Korkelastomere, Schäume. Kreativität gefragt.</i> -----	1,14

Datum der Beendigung der Recherche:
9. Juni 2006

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
Dr. BAUMSCHABL

⁷ Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das **von Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.