

(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
19. Januar 2012 (19.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/007270 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/315 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01) C08L 25/16 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP201 1/060727

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2011 (27.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10169250.7	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
10169243.2	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
10169257.2	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
10169245.7	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
1115 1249.7	18. Januar 2011 (18.01.2011)	EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MINKWITZ, Rolf** [DE/DE]; Arndtstr. 73, 44135 Dortmund (DE).

(74) Anwälte: **JACOBI, Markus** et al; Isenbruck Bösl Horschier LLP, Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstrasse 4, 681 63 Mannheim (DE).

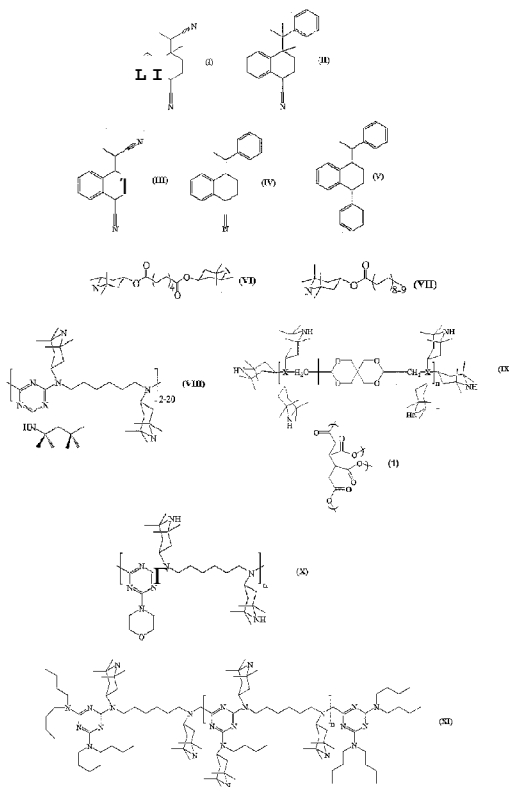
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: WEATHERING-STABILIZED ACRYLONITRILE COPOLYMER MOLDING COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : WITTERUNGSSTABILISIERTE ACRYLONITRILCOPOLYMER FORMMASSEN



(57) Abstract: The present invention relates to thermoplastic molding compositions comprising: a) 0 to 99.7% by weight of one or more styrene copolymers as component A; b) 0.1 to 10% by weight of the Compounds of the formulae I, II, III, IV and V or isomers thereof as component B; c) 0.2 to 0.9% by weight of a Compound of the formula (VI) as component C; d) 0 to 0.9% by weight of a mixture of the formula (VII) as component D; e) 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (VIII) as component E, or 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (IX), where X = (1), or 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (X), or 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (XI); f) 0 to 10% by weight of one or more additives other than components B, C, D and E, as component F, and with the proviso that when component D is 0% by weight, component E is 0.01 to 0.5% by weight of one or more of Compounds VIII, IX, X or XI, where the percentages by weight are each based on the total weight of components A to F and together add up to 100% by weight.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmasse gefunden, enthaltend: a) 0 bis 99,7 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymerer als Komponente A; b) 0,1 bis 10% Gew.-% der Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V oder deren Isomeren als Komponente B; c) 0,2 bis 0,9 Gew.-% einer Verbindung der Formel

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/007270 A1

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(VI) als Komponente C; d) 0 bis 0,9 Gew.-% eines Gemisches der Formel (VII) als Komponente D; e) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VIII) als Komponente E, oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (IX), wobei X = (1), oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (X), oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (XI); f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Zusatzstoffe, die von den Komponenten B, C, D und E verschieden sind, als Komponente F, und mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt, die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-% eine oder mehrere der Verbindungen VIII, IX, X oder XI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis F bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Witterungsstabilisierte Acrylnitrilcopolymer Formmassen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen aus hochglänzenden, witterungsbeständigen Acrylnitrilcopolymeren insbesondere für automobiler Außenanwendungen.

Stabilisierte thermoplastische Formmassen unterschiedlichster Art sind bekannt und aufgrund ihres für viele Anwendungen günstigen Eigenschaftsprofils breit einsetzbar.

- 10 Beispielsweise werden in der US-A-4 877 826 bewitterbare Styrolpolymer-blends aus gepropten EPDM bzw. Acrylatkautschuken in Styrolacrylnitrilcopolymeren beschrieben, die mit Polyalkylglycol stabilisiert werden. Nachteilig an dieser Ausführungsform ist der geringe Anfangsglanz und die geringe Witterungsbeständigkeit.

- 15 In der US-A-5 580 928 werden Mischungen aus Maleinsäureanhydrid-Olefin-copolymeren und Styrolacrylnitrilcopolymeren für den automobilen Außenbereich offenbart. Nachteilig an dieser Ausführungsform ist die starke Vergilbung der Formmassen und ihre geringe Witterungsstabilität.

- 20 Aus der US-A-4,692,486 sind Stabilisatormischungen enthaltend Verbindungen der Formeln (VI) und (VIII) der vorliegenden Anmeldung für Polypropylen, Polyurethan und Polystyrol bekannt, wobei die eingesetzten Mengen der einzelnen Stabilisatorkomponenten kleiner oder gleich 0,1 Gew.-% ist.

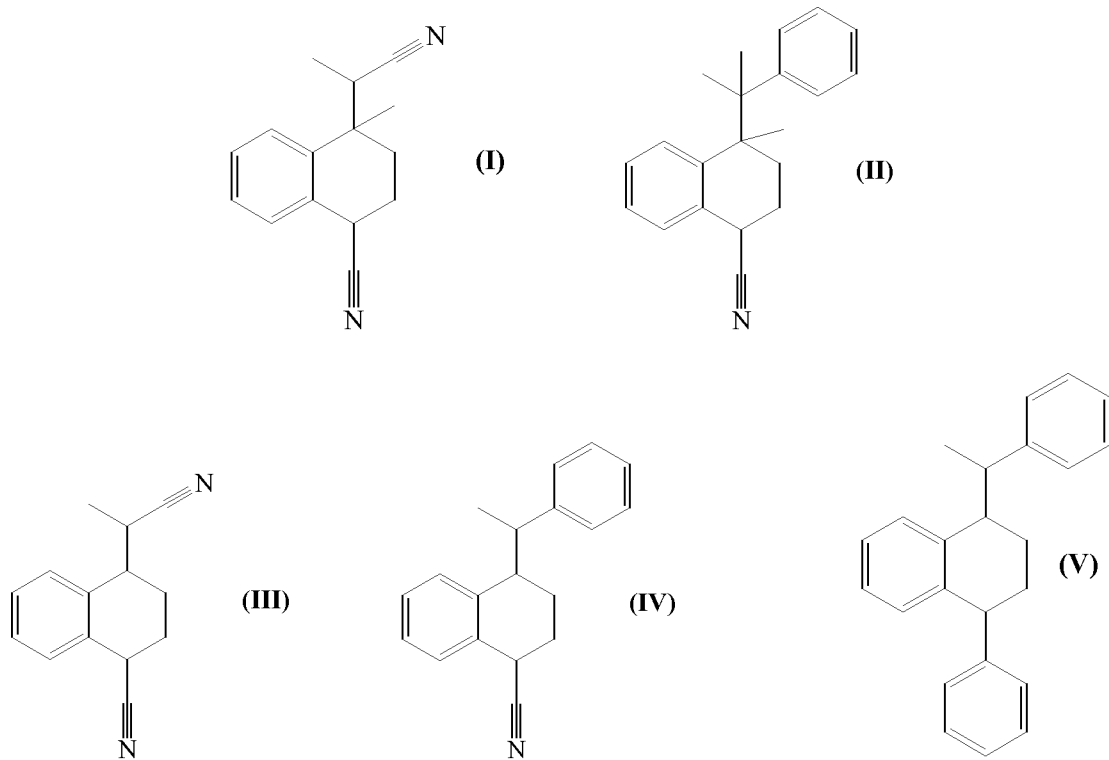
- 25 Die DE-A-103 16 198 offenbart Stabilisatorgemische für die unterschiedlichsten Arten von thermoplastischen Polymeren, exemplarisch hervorgehoben wird Polypropylen. Bei den Stabilisatorgemischen handelt es sich um Dreistoffgemische. Für die drei Komponenten dieses Stabilisatorgemischs werden jeweils eine Vielzahl möglicher generischer und spezieller Verbindungen beschrieben. Als lediglich eine von vielen Möglichkeiten werden auch Stabilisatorgemische beschrieben, die auch Verbindungen der Formeln (VI), (VII) und (VIII) der vorliegenden Anmeldung enthalten. Jede der drei Stabilisatorkomponenten kann dabei bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das organische Material, vorliegen. Nachteilig an dieser Ausführungsform ist die starke Farbänderung während der Bewitterung und die Abnahme des Glanzes.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, verbesserte hochglänzende Formmassen auf der Basis von Acrylnitrilcopolymeren bereitzustellen.

- 40 Demgemäß wurden neue und verbesserte thermoplastische Formmasse gefunden, enthaltend:
- a) 0 bis 99,7 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymerer als Komponente A

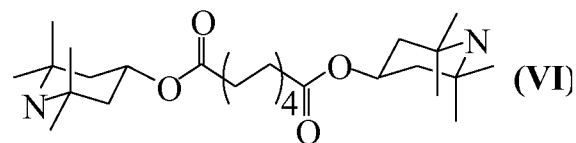
- b) 0,1 bis 10% Gew.-% der Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V oder deren Isomeren als Komponente B.

5



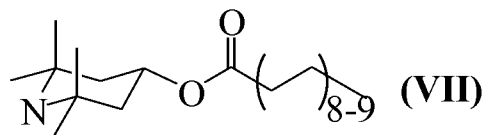
10

- c) 0,2 bis 0,9 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VI) als Komponente C:

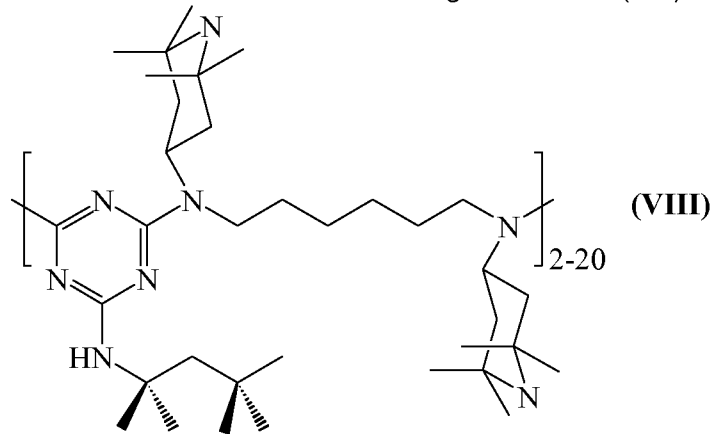


15

- d) 0 bis 0,9 Gew.-% eines Gemisches der Formel (VII) als Komponente D:

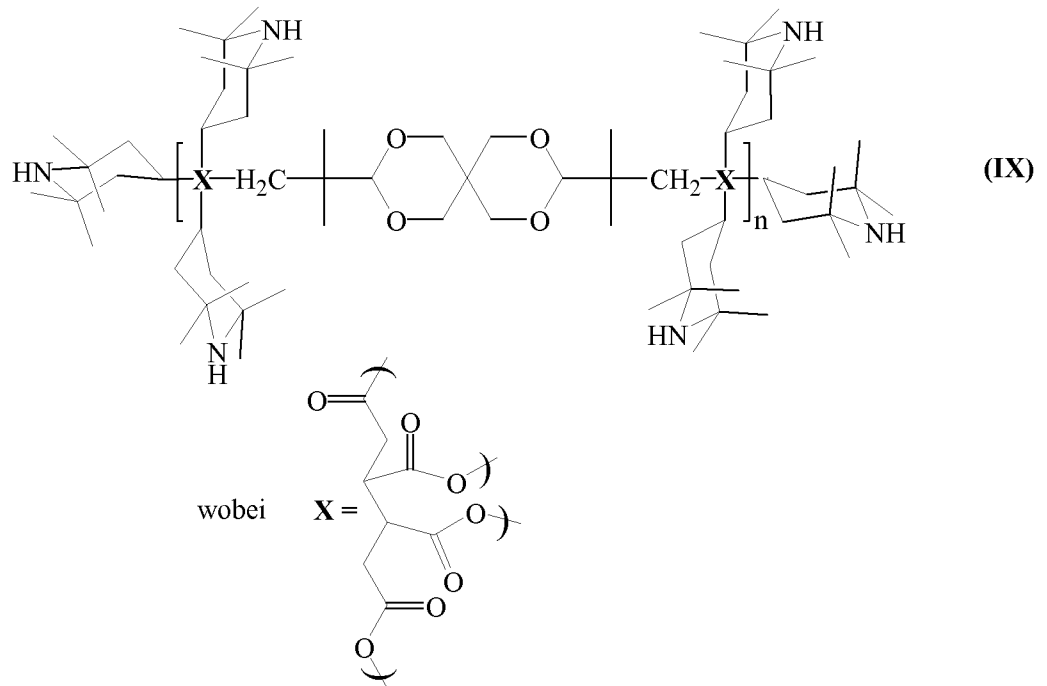


e) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VIII) als Komponente E:



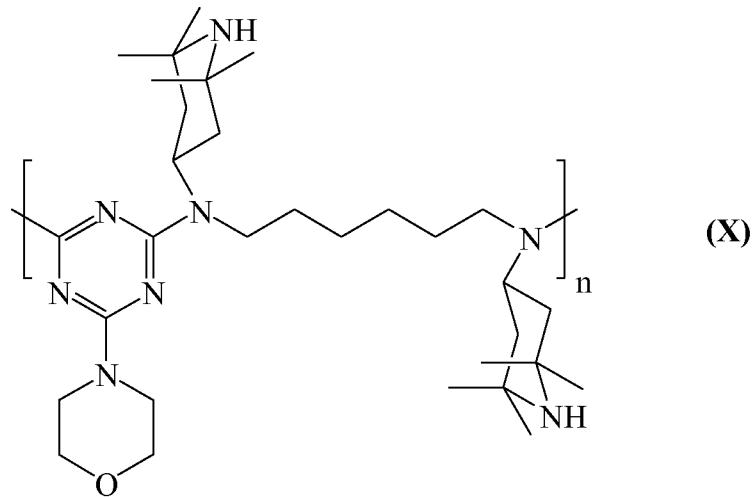
5

oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (IX):



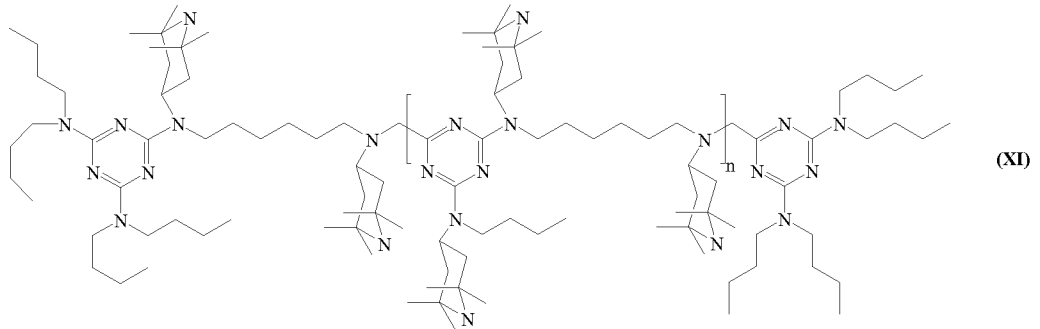
oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (X):

10



oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (XI):

5



- f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Zusatzstoffe, die von den Komponenten B, C, D und E verschieden sind, als Komponente F, und

10

mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt, die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-% eine oder mehrere der Verbindungen VIII, IX, X oder XI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis F bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

15

Durch die Auswahl jeder einzelnen Komponente und ihrer Mengenanteile weisen die erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber den bekannten stabilisierten Formmassen eine nochmals verbesserte Witterungsbeständigkeit, d.h. eine nochmals verbesserte Wärme-, Licht- und/oder Sauerstoffbeständigkeit, auf.

20

Die erfindungsgemäßen Gegenstände, Verfahren und Verwendungen werden im Folgenden beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C, D, E, und F welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

25

- a) 77,7 bis 99,7 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 99,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 96,2 bis 99,2 Gew.-% der Komponente A
- b) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% der Komponente B,
- 5 c) 0,2 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 Gew.-% der Komponente C,
- d) 0 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,4 Gew.-% der Komponente D, mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt (also keine Komponente D vorhanden ist), die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 10 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-% einer der Verbindungen VIII, IX, X oder XI beträgt,
- e) 0 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,4 Gew.-% der Komponente E
- f) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% der 15 Komponente F, und

Das Gewichtsverhältnis Komponente C zu Komponente D liegt in der Regel im Bereich von 4:1 bis 0,25:1, bevorzugt 4:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:1.

- 20 Das Gewichtsverhältnis Komponente D zu E liegt in der Regel im Bereich von 2:1 bis 0,5:1.

Komponente A:

- 25 Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ein oder mehrere Acrylnitrilcopolymeren. Dabei können in den Copolymeren neben Acrylnitril beliebige geeignete Comonomere vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer, ein alpha-Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymer, ein N-Phenylmaleinimid-Styrol-Copolymer oder N-Phenylmaleinimid-Styrol-Acrylnitril-Terpolymer.

- 30 Als Komponente A sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, alpha-Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeren, N-Phenylmaleinimid-Styrol-Acrylnitril-Terpolymer oder deren Mischungen einsetzbar, sofern deren Mischungen eine Viskositätszahl VZ (gemessen nach DIN 53727 bei 25 °C als 0,5 gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid; diese Messmethode gilt auch für alle im folgenden genannten Viskositätszahlen VZ) gleich oder kleiner als 85 ml/g haben.
- 35

- Bevorzugte Komponenten A sind aufgebaut aus 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%, insbesondere 65 bis 81 Gew.-%, Styrol und 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 19 bis 35 Gew.-%, Acrylnitril sowie 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, 40 insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Weiterhin bevorzugte Komponenten A sind aufgebaut aus 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 78 Gew.-%, α -Methylstyrol und 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22 bis 35 Gew.-%, Acrylnitril sowie 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Ebenfalls bevorzugte Komponenten A sind aufgebaut aus 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 78 Gew.-%, N-Phenylmaleinimid und 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22 bis 35 Gew.-%, Styrol bzw. Acrylnitril sowie 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

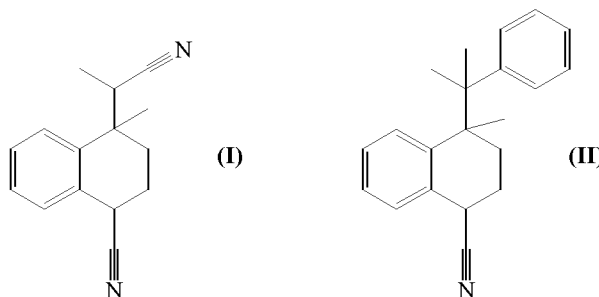
Ebenfalls bevorzugte Komponenten A sind Mischungen dieser Styrol-Acrylnitril-Copolymere, α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymere, N-Phenylmaleinimid-Styrol-Copolymere und N-Phenylmaleinimid-Acrylnitril-Styrol-Terpolymere.

Als oben genannte weitere Monomere sind alle copolymerisierbaren Monomere einsetzbar wie beispielsweise p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin, Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate, beispielsweise solche mit C₁- bis C_s-Alkylresten, N-Phenylmaleinimid oder deren Mischungen.

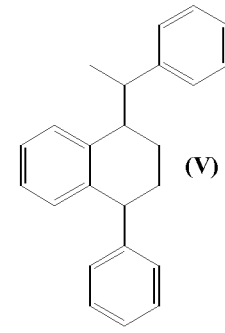
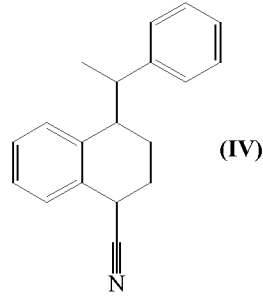
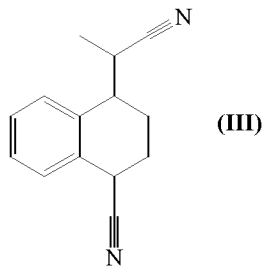
Die Copolymere der Komponente A lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. Sie lassen sich z. B. durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen.

Komponente B:

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ein oder mehrere Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) und/oder (V).



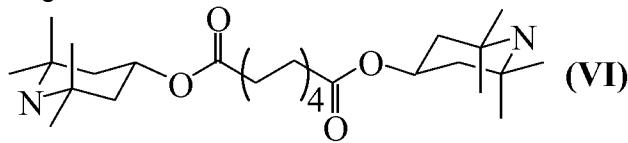
7



Diese Verbindungen lassen sich mit Hilfe eines Co-Reagenzes aus Acrylnitril mit Styrol beziehungsweise α -Methylstyrol darstellen. Ihre Herstellung ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (Schellenberg et al., Makromolekulare Chemie (1992), 193, 3063-3071). Sie lassen sich auch in einer kontinuierlich betriebenen Masse-/Lösungspolymerisation von Styrol bzw. α -Methylstyrol aus dem Rückmonomer/Lösungsmittelgemisch gewinnen (Schellenberg et al., Angewandte Makromolekulare Chemie (1991), 3138, 123-134)

10 Komponente C:

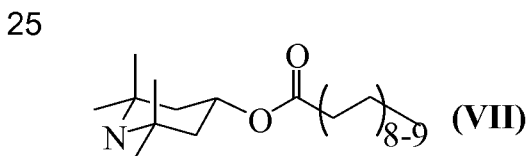
Als Komponente C der erfindungsgemäßen Formmassen wird eine Verbindung der Formel (VI) eingesetzt:



15 Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 52829-07-9) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-4 396 769 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 770.

20 Komponente D:

Als Komponente D der erfindungsgemäßen Formmassen wird eine Gemisch der Formel (VII) eingesetzt:

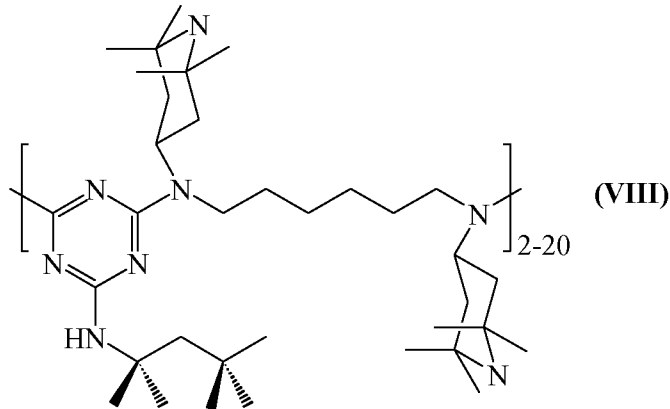


25 Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 167078-06-0) und seine Herstellung aus 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperinol und Stearin beziehungsweise Palmitinsäure sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (Carlsson et al., Can. Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (1982), 20(2), 575-82). Vertrieben wird es von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® 3853.

30

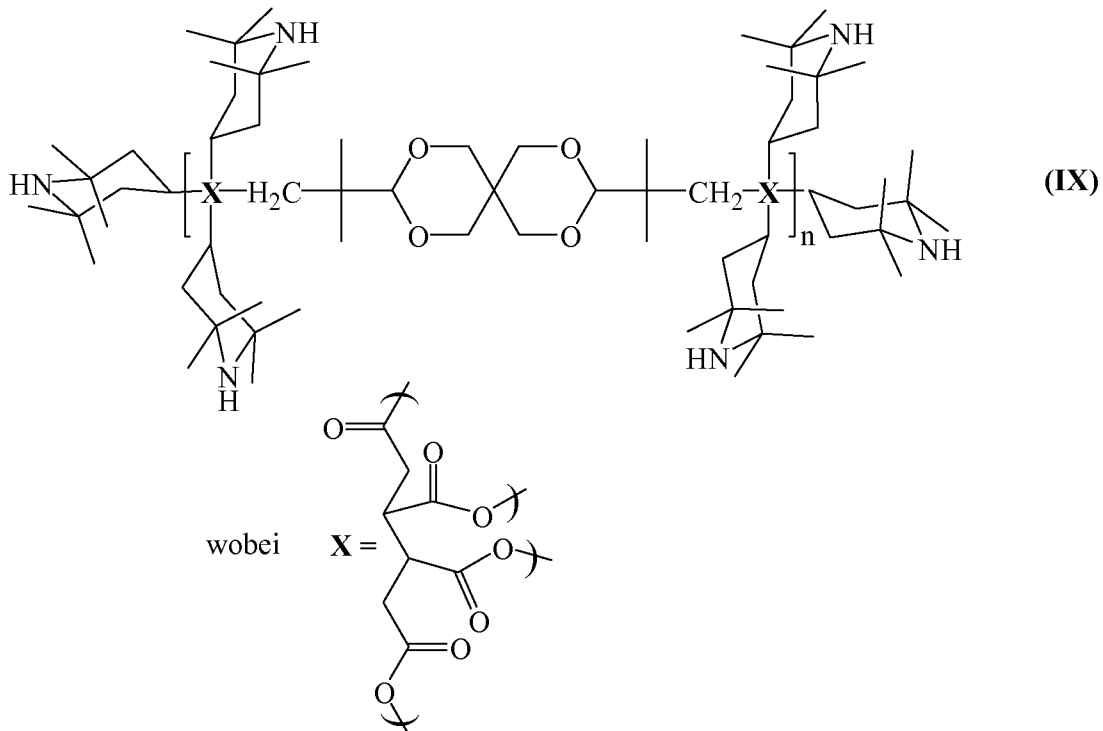
Komponente E:

5 Als Komponente E der erfindungsgemäßen Formmassen kann eine Verbindung der Formel (VIII) eingesetzt werden:



10 Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 71878-19-8) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise EP-A-93 693 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von BASF SE unter der Bezeichnung Chir-
massorb® 944.

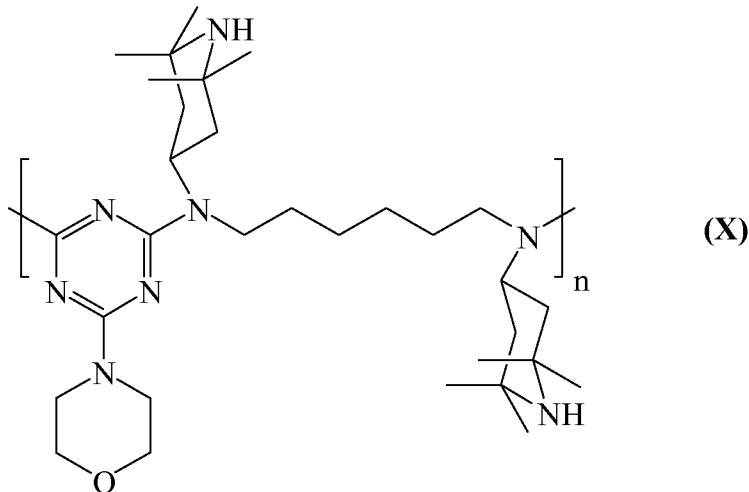
15 Als weitere Komponente E der erfindungsgemäßen Formmassen kann eine Verbindung der Formel (IX) eingesetzt werden:



Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 101357-37-3) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-5 208 132 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von ADEKA unter der Bezeichnung Adeka Stab® LA-68.

5

Als weitere Komponente E der erfindungsgemäßen Formmassen kann eine Verbindung der Formel (X) eingesetzt werden:

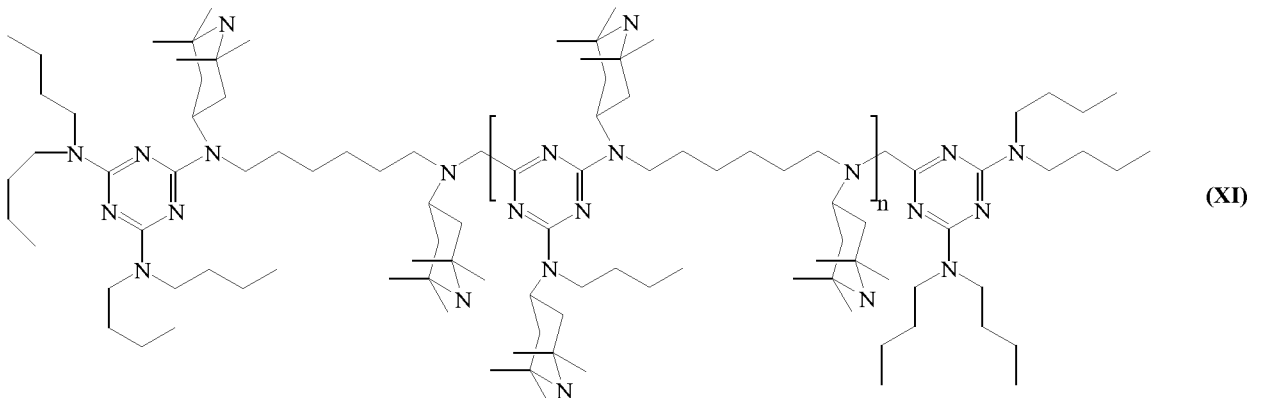


10

Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 82451-48-7) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-4 331 586 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von der Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® UV-3346.

15

Als weitere Komponente E der erfindungsgemäßen Formmassen kann eine Verbindung der Formel (XI) eingesetzt werden:



20

Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 192268-64-7) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise EP-A-782 994 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von BASF unter der Bezeichnung Chimasorb® 2020.

Komponente F:

5 Neben den Komponenten A, B, C, D und E können die erfindungsgemäßen Formmassen einen oder mehrere, von den Komponenten C, D und E verschiedene Zusatzstoffe bzw. Additive, die für Kunststoffmischungen typisch und gebräuchlich sind, enthalten.

10 Als solche Zusatzstoffe bzw. Additive seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

15 Als Komponente F geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch „Vitamin E“ bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen) verwendet.

25 Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen -sofern vorhanden - im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen).

30 Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylene oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen - sofern vorhanden - 0,05 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen). Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

35 Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen) verwendet.

40 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen aus den Komponenten kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten durch Schmelzevermischung, beispielsweise gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, z. B. bei Temperaturen im Bereich von

160 bis 400°C, bevorzugt von 180 bis 280°C, wobei die Komponenten, in einer bevorzugten Ausführungsform, zuvor aus den bei den jeweiligen Herstellschritten erhaltenen Reaktionsmischungen teilweise oder vollständig isoliert worden sind

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zu Folien oder Formkörpern verarbeitet werden. Diese Folien oder Formkörpern sind insbesondere für den Einsatz im Automobilaußenbereich, d.h. unter Witterungseinfluß, geeignet.

- 10 Diese Folien oder Formkörpern können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt werden. Insbesondere kann die Herstellung durch Extrudieren, oder Spritzgießen erfolgen.

- 15 Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen gegenüber den bekannten stabilisierten Formmassen eine nochmals verbesserte Witterungsbeständigkeit, d.h. eine nochmals verbesserte Wärme-, Licht- und/oder Sauerstoffbeständigkeit, auf.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

20

Meßmethoden:

- 25 Als ein Maß für die Witterungsbeständigkeit wurde an Prüfkörpern (60 x 60 x 2mm, hergestellt nach ISO 294 in einem Familienwerkzeug, bei einer Masstemperatur von 260°C und einer Werkzeugtemperatur von 60°C) eine Bewitterung gemäß Xenontest nach ISO 4892/2, Verfahren A, außen, durchgeführt. Nach den in Tabelle 1 genannten Bewitterungszeiten erfolgten die Messung des Oberflächenglanzes aller Proben nach DIN 67530 bei 60° Betrachtungswinkel.

Änderung im Farbraum ΔE :

30

Als weiteres Maß für die Witterungsbeständigkeit wurde die Änderung im Farbraum ΔE nach DIN 52 336 aus ΔL , ΔA und ΔB nach DIN 6174 berechnet.

Einsatzstoffe

35

Komponenten oder Produkte mit vorangestelltem "V-" sind nicht erfindungsgemäß und dienen zum Vergleich.

Als Komponente A (bzw. V-A zum Vergleich) wurden eingesetzt:

40

A-i: ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer mit 35% Acrylnitril (CAS Nummer 107-13-1) und 65% Styrol (CAS Nummer 100-42-5) mit einem Molekulargewicht von 104.000 gemessen

mit Hilfe von SEC-MALLS (Chi-san Wu, Handbook of size exclusion chromatography and related techniques, Volume 91, Chapter 21, Page 19).

- 5 A-ii: ein alpha-Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymer mit 30.5% Acrylnitril und 69.5% alpha-Methylstyrol (CAS Nummer 98-83-9) mit einem Molekulargewicht von 92.000 gemessen mit Hilfe von SEC-MALLS (Chi-san Wu, Handbook of size exclusion chromatography and related techniques, Page 19).
- 10 V-A-iii: ein Maleinsäureanhydrid-isopren-copolymer mit einem Gew.-Verhältnis von 1:1 beider Komponenten in einem Blend mit einem Styrolacrylnitrilcopolymer mit 25% Acrylnitril und 75% Styrol. Das Maleinsäureanhydrid-isopren-copolymer und das Styrolacrylnitrilcopolymer liegen jeweils zu 50 Gew.-% vor. Das Styrolacrylnitrilcopolymer hat ein Molekulargewicht von 171 .000 gemessen mit Hilfe von SEC-MALLS.
- 15 V-A-iv: ein von der BASF SE unter der Bezeichnung Polystyrol® 158K kommerziell vertriebenes Polystyrol.

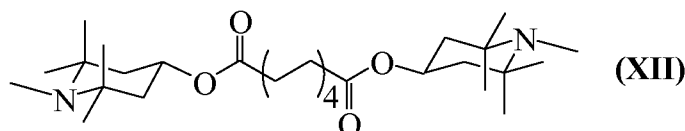
Als Komponente B (bzw. V-B zum Vergleich) wurden eingesetzt:

- 20 B-i: Verbindung der Formeln (III) zu Verbindung der Formel (IV) zu Verbindung der Formel (V) im Verhältnis von 1:2:60
- B-ii: Verbindung der Formel (I) zu Verbindung der Formel (II) Im Verhältnis 3:1
- 25 V-B-iii Verbindungen der Formeln I,II, III, IV und V im Verhältnis 3:1 :7:70:20

Als Komponente C (bzw. V-C zum Vergleich) wurde eingesetzt:

- 30 C-i: eine Verbindung der Formel (VI), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 770.
- V-C-ii: eine Verbindung der Formel (XII), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 765.

35



Als Komponente D (bzw. V-D zum Vergleich) wurde eingesetzt:

- 40 D-i: eine Verbindung der Formel (VII), kommerziell vertrieben von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® 3853.

Als Komponente E (bzw. V-E zum Vergleich) wurde eingesetzt:

- 5 E-i: eine Verbindung der Formel (VIII), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Chimassorb® 944.
- E-ii: eine Verbindung der Formel (IX), kommerziell vertrieben von Adeka unter der Bezeichnung Adeka Stab® LA-68.
- 10 E-iii: eine Verbindung der Formel (X), kommerziell vertrieben von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® UV-3346.

Als Komponente F (bzw. V-F zum Vergleich) wurde eingesetzt:

- F-i: Ruß Typ Black Pearls 880, kommerziell vertrieben von Cabot Corporation
- 15 F-ii: Anthrachinon und Pyrazolongelb im Verhältnis (2:1)

Herstellung der Formmassen und Formkörper:

20 Die Komponenten A, B, C und D (jeweilige Gewichtsteile siehe Tabelle 1) wurden in einem Zweischnellenextruder ZSK53 von Fa. Werner & Pfleiderer bei 250°C homogenisiert und in ein Wasserbad extrudiert. Die Extrudate wurden granuliert und getrocknet. Aus den Granulaten stellte man auf einer Spritzgussmaschine bei 250°C Schmelztemperatur und 60°C Werkzeugoberflächentemperatur Prüfkörper her und bestimmte die in Tabelle 1 genannten Eigenschaften.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen
(Beispiele mit vorangestelltem V sind Vergleichsbeispiele)

Beispiel	1	2	3	4	5	6	V-7	V-8	V-9	V-10	V-11
Zusammen- setzung											
A-i	96,2		96,2	96,2	96,2				97		96,7
A-ii		96,55				96,55				86,97	
V-A-iii							100				
V-A-iv								99,8			
B-i	0,8		0,8	0,8	0,8				0		0,3
B-ii		0,45				0,45					
V-B-iii										10,53	
C-i:	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,1	0,5	0,5	
V-C-ii											0,5
D-i	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25			0,5	0,5	0,5
E-i			0,25			0,25		0,1			
E-ii				0,25							
E-iii					0,25						
F-i						2			2		
F-ii	2	2	2	2	2		2			2	2
Eigenschaf- ten											
Glanz nach											
0 h BWZ	101	103	101	102	101	104	102	101	102	101	99
1000 h BWZ	91	103	94	93	92	103	0,5	7	60	53	57
1500 h BWZ	62	101	63	62	65	99	1	1	7	4	2
ΔE											
0 h BWZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1000 h BWZ	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	0,4	9,1	3,8	6,3	7,4	6,8
1500 h BWZ	0,8	0,5	0,9	0,8	1,0	0,5	13,5	7,9	11,4	12,4	11,7

5

Die Beispiele belegen, dass die erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber den bekannten stabilisierten Formmassen eine nochmals verbesserte Witterungsbeständigkeit, d.h. eine

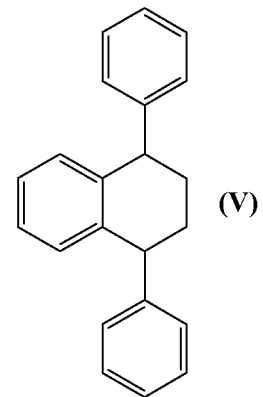
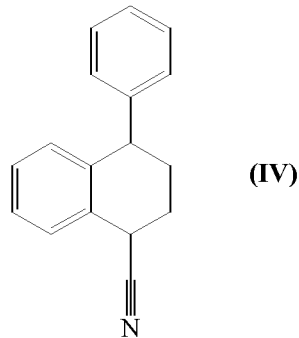
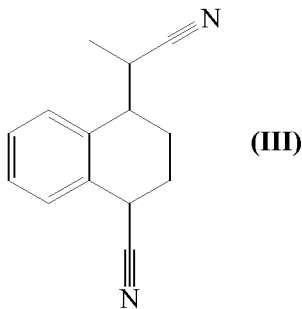
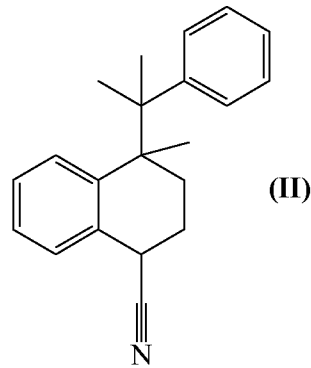
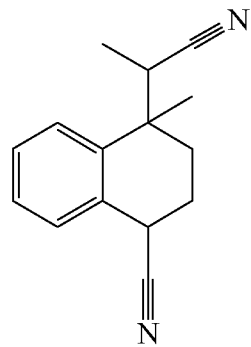
nochmals verbesserte Wärme-, Licht-, und/oder Sauerstoffbeständigkeit, aufweisen. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsanteilen gegeben und die Abkürzung BWZ steht für Bewitterungszeit.

Patentansprüche

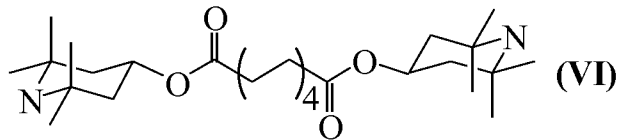
1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

- 5 a) 0 bis 99,7 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymeren als Komponente A
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% der Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V oder deren Isomeren als Komponente B:

10

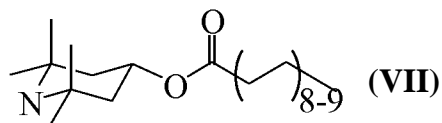


- 15 c) 0,2 bis 0,9 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VI) als Komponente C:

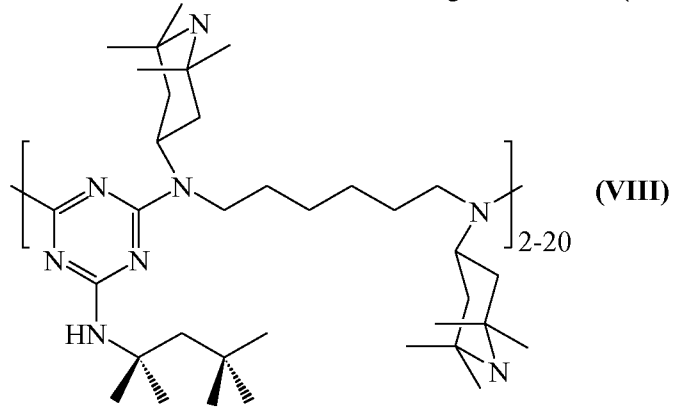


20

- d) 0 bis 0,9 Gew.-% eines Gemisches der Formel (VII) als Komponente D:

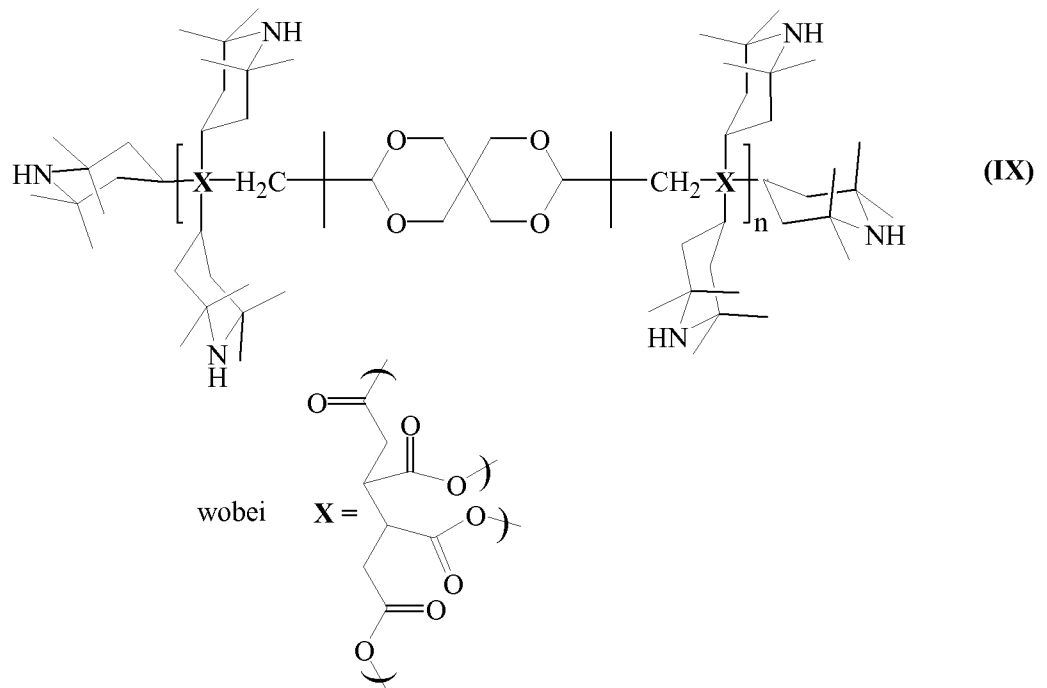


e) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VIII) als Komponente E:

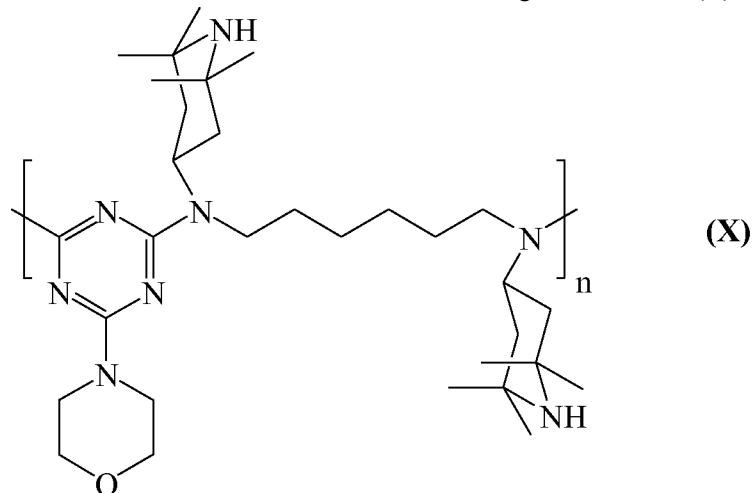


oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (IX):

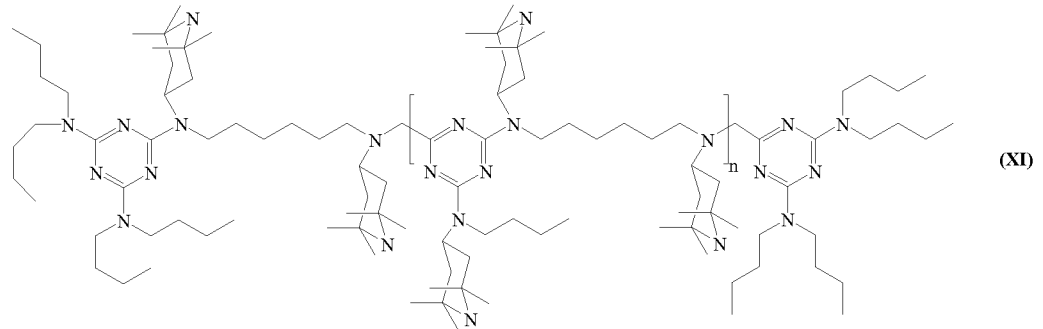
5



oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (X):



oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (XI):



5

f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Zusatzstoffe, die von den Komponenten C,D und E verschieden sind, als Komponente F, und

10

mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt, die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-% einer der Verbindungen VIII, IX, X oder XI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis F bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

15

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt, die Komponente E 0,1 bis 0,5 Gew.-% einer der Verbindungen VIII, IX, X oder XI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis F bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

20

3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt, die Komponente E 0,2 bis 0,5 Gew.-% eine oder mehrere der Verbindungen VIII, IX, X oder XI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis G bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

25

4. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A ein Copolymerisat aus Acrylnitril, Styrol und/oder α -Methylstyrol, Phenylmaleinimid, Methacrylsäuremethylester oder deren Mischungen einsetzt.

30

5. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Acrylnitril bezogen auf Komponente A mindestens 15% und höchstens 40% beträgt.

35

6. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von B 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.

7. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von B 0,2 bis 2 Gew.-% beträgt.
- 5 8. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die thermoplastischen Formmassen im Außenbereich von Kraftfahrzeugen, wie z.B. A-, B-, C- oder D-Säulenabdeckungen, Spoiler, Fensterrahmen, Deckleisten, Abdeckhaube und Abdeckplatten oder als Teil des Kühlergrills, der Antennenverkleidung, des Seitenspiegels oder der Vor- und Rückleuchten einsetzt.
- 10 9. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten D zu C im Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:1 und Komponenten D zu E im Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 0,5:1 einsetzt.
- 15 10. Verwendung der thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Formteilen mit hochglänzender, chemikalienresistenter Oberfläche für den Außenbereich von Kraftfahrzeugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/060727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08K5/315 C08K5/01 C08K5/3435 C08K5/3492 C08L25/12
 C08L25/16
 ADD.
 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)
 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 , CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	DATABASE WPI Week 197825 Thomson Sci ent i f i c, London , GB; AN 1978-44882A XP002661761 , - & JP 53 052560 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 13 May 1978 (1978-05-13) abstract -----	1-10
Y	DATABASE WPI Week 199917 Thomson Sci ent i f i c, London , GB; AN 1999-190952 XP002661762 , - & CN 1 201 052 A (CHI MEI IND CO LTD) 9 December 1998 (1998-12-09) abstract ----- -/- .	1-10

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 October 2011	Date of mailing of the international search report 08/11/2011
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Enri que de Los Arcos
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/060727

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	US 4 957 953 A (KIKKAWA KAZUMI [JP] ET AL) 18 September 1990 (1990-09-18) Claims; example 4 -----	1-10
Y	DE 103 16 198 AI (CIBA SC HOLDING AG [CH]) 30 October 2003 (2003-10-30) cited in the application paragraphs [0095] - [0096]; Claims; tables -----	1-10
Y	DATABASE WPI Week 200508 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-068390 XP002661763, -& JP 2004 346237 A (UMG ABS KK) 9 December 2004 (2004-12-09) abstract -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/060727
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP 53052560	A	13-05-1978	NONE	
CN 1201052	A	09-12-1998	NONE	
US 4957953	A	18-09-1990	JP 1153749 A	15-06-1989
			JP 2582385 B2	19-02-1997
DE 10316198	AI	30-10-2003	AR 039281 AI	16-02 -2005
			AU 2003203667 AI	30-10 -2003
			BE 1016277 A5	04-07 -2006
			BR 0300968 A	22-06 -2004
			CA 2425095 AI	12-10 -2003
			CN 1451684 A	29-10 -2003
			ES 2203344 AI	01-04 -2004
			FR 2838446 AI	17-10 -2003
			GB 2387387 A	15-10 -2003
			IL 155336 A	10-12 -2006
			JP 4210991 B2	21-01 -2009
			JP 2004002808 A	08-01 -2004
			MX PA03002962 A	17-10 -2003
			NL 1023157 C2	05-07 -2004
			NL 1023157 AI	14-10 -2003
			SE 526436 C2	13-09 -2005
			SE 0300956 A	13-10 -2003
			US 2006124904 AI	15-06 -2006
			US 2003225191 AI	04-12 -2003
			ZA 200302724 A	13-10 -2003
JP 2004346237	A	09-12-2004	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08K5/315	C08K5/01
	C08L25/16	
	C08K5/3435	C08K5/3492
		C08L25/12
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
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)		
EPO-Internal , CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 197825 Thomson Scientific, London, GB; AN 1978-44882A XP002661761 , - & JP 53 052560 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 13. Mai 1978 (1978-05-13) Zusammenfassung -----	1-10
Y	DATABASE WPI Week 199917 Thomson Scientific, London, GB; AN 1999-190952 XP002661762 , - & CN 1 201 052 A (CHI MEI IND CO LTD) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Zusammenfassung ----- -/- .	1-10
<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 "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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. Oktober 2011		08/11/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Enrique de Los Arcos

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 957 953 A (KIKKAWA KAZUMI [JP] ET AL) 18. September 1990 (1990-09-18) Ansprüche; Beispiel 4 -----	1-10
Y	DE 103 16 198 AI (CIBA SC HOLDING AG [CH]) 30. Oktober 2003 (2003-10-30) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0095] - [0096]; Ansprüche; Tabel len -----	1-10
Y	DATABASE WPI Week 200508 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-068390 XP002661763, -& JP 2004 346237 A (UMG ABS KK) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) Zusammenfassung -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/060727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 53052560	A	13-05-1978	KEINE

CN 1201052	A	09-12-1998	KEINE

US 4957953	A	18-09-1990	JP 1153749 A 15-06-1989
			JP 2582385 B2 19-02-1997

DE 10316198	AI	30-10-2003	AR 039281 AI 16-02 -2005
			AU 2003203667 AI 30-10 -2003
			BE 1016277 A5 04-07 -2006
			BR 0300968 A 22-06 -2004
			CA 2425095 AI 12-10 -2003
			CN 1451684 A 29-10 -2003
			ES 2203344 AI 01-04 -2004
			FR 2838446 AI 17-10 -2003
			GB 2387387 A 15-10 -2003
			IL 155336 A 10-12 -2006
			JP 4210991 B2 21-01 -2009
			JP 2004002808 A 08-01 -2004
			MX PA03002962 A 17-10 -2003
			NL 1023157 C2 05-07 -2004
			NL 1023157 AI 14-10 -2003
			SE 526436 C2 13-09 -2005
			SE 0300956 A 13-10 -2003
			US 2006124904 AI 15-06 -2006
US 2003225191 AI 04-12 -2003			
ZA 200302724 A 13-10 -2003			

JP 2004346237	A	09-12-2004	KEINE
