

(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
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018678 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 9/12 // C08L 25/06
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08990
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2002 (10.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 41 778.0 25. August 2001 (25.08.2001) 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): **DIETZEN, Franz-Josef** [DE/DE]; Pommern Strasse 5a, 67454 Hassloch (DE). **EHRMANN, Gerd** [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). **HAHN, Klaus** [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). **SCHÄFER, Harald** [DE/DE]; Hans-Sachs-Ring 28, 68199 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.



WO 03/018678 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXTRUDED OPEN-CELL FOAM PLATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXTRUDIERTEN OFFENZELLIGEN SCHAUMSTOFFPLATTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing open-cell foam plates by extruding a polystyrene melt together with a foaming agent mixture composed of CO₂ and water.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Schaumstoffplatten durch Extrusion einer Polystyrol-Schmelze zusammen mit einer Treibmittelmischung aus CO₂ und Wasser.

Verfahren zur Herstellung von extrudierten offenzelligen Schaumstoffplatten

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Schaumstoffplatten durch Extrusion einer Styrolpolymerisat-Schmelze zusammen mit einem flüchtigen Treibmittel.

10

Offenzellige Polystyrol-Schaumstoffplatten eignen sich in hervorragender Weise zur Schalldämmung. Es ist bekannt, daß Offenzelligkeit durch zwei Maßnahmen erreicht werden kann: durch Erhöhung der Temperatur der Polystyrolschmelze an der Extruderdüse

15 und/oder durch Zumischen von mit Polystyrol unverträglichen Fremdpolymeren.

So beschreibt die WO 96/00258 die Herstellung von Polystyrol-Schaumstoffen mit einer Offenzelligkeit von 30 bis 80 % durch
20 Extrusion einer Polystyrol-Schmelze zusammen mit einem flüchtigen Treibmittel bei einer Schäumtemperatur, die um 3 bis 15°C höher liegt als bei der Herstellung entsprechender geschlossenzelliger Schaumstoffe. Als Treibmittel können eine Vielzahl anorganischer oder organischer flüchtiger Verbindungen eingesetzt werden, unter
25 denen auch CO₂ und Wasser genannt sind. Bevorzugt sind Mischungen aus CO₂ und Ethylchlorid und/oder Monochlordifluorethan. Halogenkohlenwasserstoffe haben jedoch den Nachteil, daß sie weichmachend auf Polystyrol wirken und keine hohe Offenzelligkeit zulassen. Außerdem können sie zu Umweltproblemen führen.

30

Die WO 36/34038 beschreibt extrudierte offenzellige Polystyrol-Schaumstoffe mit einer mittleren Zellgröße von 70 µm oder weniger, die evakuiert und als Vakuumisoliermaterial eingesetzt werden können. Hier werden wiederum die gleichen Treibmittel wie in
35 der oben genannten Druckschrift eingesetzt. Derartige mikrozelluläre Schäume zeigen jedoch keine gute Schallabsorption.

Die WO 98/58991 und WO 99/47592 beschreiben die Herstellung von offenzelligen Polystyrol-Schaumstoffen durch Schaumextrusion von
40 Mischungen von Polystyrol mit Ethylenpolymeren, wobei als Treibmittel wiederum die oben genannten eingesetzt werden.

Nach DE-A 100 05 873 wird die Zellöffnung durch Zusatz von Polymethylmethacrylat zu Polystyrol bewirkt. Durch das Zumischen von
45 Fremdpolymeren werden jedoch die mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe - meist negativ - beeinflußt.

2

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Polystyrol-Schaumstoffplatten mit hervorragender Schallabsorption und guten mechanischen Eigenschaften bereitzustellen, das ohne Zusatz von Fremdpolymeren zu dem Styrolpolymerisat auskommt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung einer Treibmittelmischung aus CO₂ und Wasser das Wasser ebenfalls zellöffnend wirkt, so daß auf den Zusatz von Fremdpolymeren verzichtet werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Offenzelligkeit von mehr als 80 % und einer mittleren Zellgröße von mehr als 100 µm auf Basis von Styrolpolymerisaten durch Extrusion einer Polymer-
schmelze, welche ausschließlich das Styrolpolymerisat als Polymer enthält, zusammen mit 2 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, einer Treibmittelmischung aus CO₂ und Wasser im Gewichtsverhältnis 80:20 bis 20:80, bei erhöhten Temperaturen.

Styrolpolymerisate im Sinne dieser Erfindung sind Polystyrol und Mischpolymerisate des Styrols, die mindestens 80 Gew.-% Styrol einpolymerisiert enthalten. Als Comonomere kommen z.B. in Betracht α-Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, kernalkylierte Styrole, Acrylnitril, Ester der (Meth)acrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, N-Vinylverbindungen wie Vinylcarbazol. Maleinsäureanhydrid oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelverbindungen enthalten wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandioldiacrylat. Bevorzugt ist Polystyrol.

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffplatten sind vorzugsweise mehr als 15 mm und insbesondere 20 bis 100 mm dick. Ihr Querschnitt beträgt vorzugsweise 100 bis 1000 cm². Die Dichte der Schaumstoffplatten beträgt vorzugsweise 20 bis 100 g•l⁻¹. Sie weisen erfindungsgemäß eine Offenzelligkeit von mehr als 80 %, vorzugsweise von mehr als 90 %, und insbesondere von mindestens 95 %, auf, gemessen nach DIN ISO 4590.

Die mittlere Zellgröße beträgt mehr als 100 µm, vorzugsweise liegt sie zwischen 120 und 500 µm. Ist die Offenzelligkeit zu gering oder die Zellgröße zu klein, dann leidet die Fähigkeit der Schaumstoffplatten, den Schall zu absorbieren.

Die Herstellung der Schaumstoffplatten erfolgt in an sich bekannter Weise durch Extrusion. In einem Extruder wird die durch Erwärmen plastifizierte Thermoplastmatrix mit dem Treibmittel oder Treibmittelgemisch und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen in-

3

nig vermischt. Das Gemisch durchläuft sodann eine Beruhigungszone, in der es unter ständigem Rühren auf eine Temperatur zwischen etwa 125 und 140°C gekühlt und anschließend durch eine Düse zu Platten extrudiert wird.

5

Die Temperatur der Schmelze an der Düse sollte dabei um etwa 5 bis 15°C höher sein als bei der Herstellung entsprechender geschlossenzelliger Schaumstoffplatten.

- 10 Als übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe können der Thermoplastmatrix Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, Flammenschutzmittel und/oder Keimbildner in üblichen Mengen zugesetzt werden. Bevorzugt sind 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat eines Infrarotabsorbers, z.B. von Kohlenstoffpartikeln, insbesondere von Graphitpulver, wodurch die Offenzelligkeit noch
- 15 weiter erhöht wird.

Erfindungsgemäß wird als Treibmittel eine Mischung aus CO₂ und Wasser im Gewichtsverhältnis 80:20 bis 20:80, vorzugsweise 70:30

- 20 bis 40:60 eingesetzt, und zwar in Mengen von 2 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat.

Die erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoffplatten werden mit

- 25 besonderem Vorteil im Bauwesen zur Schallisolierung eingesetzt werden. Sie können jedoch auch zur Wärmedämmung oder zur Herstellung von Vakuumpanels verwendet werden.

Beispiel:

30

Die Schaumstoffproben wurden auf einer Tandemanlage extrudiert. Diese bestand aus einem Aufschmelzextruder und einem Kühlextruder. Polystyrol (MW 240 000) wurde zusammen mit 1 % Graphit (Typ UF2 96-97; mittlere Teilchengröße 4 µm; der Firma Graphit-

- 35 werk Kropfmühl) dem ersten Extruder zugeführt. Das Polymer wurde aufgeschmolzen und eine Treibmittelmischung aus 2 % CO₂ und 1,8 % Wasser, jeweils bezogen auf Polystyrol, wurde eingespritzt und dann in die Schmelze eingemischt. Die treibmittelhaltige Schmelze wurde dann im zweiten Extruder auf die zum Schäumen notwendige
- 40 Temperatur von 133°C abgekühlt. Nach dem Austritt aus einer Schlitzdüse schäumte die Schmelze auf und wurde in einer Kalibriervorrichtung zu Platten geformt.

45

4

Die so erhaltene Platte (Dichte 39 g/l, Offenzelligkeit 95 %, mittlere Zellgröße 150 µm) wurde in der Mitte durchgesägt und die Schallabsorption nach DIN 52215 wurde an der sägerauhen Seite gemessen.

5

Die nachfolgende Tabelle zeigt die gemessenen Schallabsorptionswerte:

	Frequenz (Hz)	Schallabsorptionsgrad (%)
10	800	19,7
	1000	28,8
	1250	39,1
15	1600	50,0
	2000	60,5
	2500	69,4
	3150	75,9
20	4000	79,9

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer
5 Offenzelligkeit von mehr als 80 % und einer mittleren Zell-
größe von mehr als 100 μm auf Basis von Styrolpolymerisaten
durch Extrusion einer Polymerschmelze, welche ausschließlich
das Styrolpolymerisat als Polymer enthält, zusammen mit 2 bis
12 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eines flüchti-
10 gen Treibmittels, sowie üblichen Zusatzstoffen bei erhöhten
Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel
eine Mischung aus CO_2 und Wasser im Gewichtsverhältnis 80:20
bis 20:80 eingesetzt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
Styrolpolymerisat Polystyrol ist.
3. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Schaumstoff-
20 platten im Bauwesen zur Schallisolierung.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J9/12 //C08L25/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J

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)

PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 002821 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD), 9 January 2001 (2001-01-09) abstract	1-3
A	US 5 340 844 A (WELSH GARY C ET AL) 23 August 1994 (1994-08-23) column 4, line 22-25	1
A	US 5 244 927 A (BINDER TOMAS I ET AL) 14 September 1993 (1993-09-14) examples COMP.,E; tables III,IV claims	1-3
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2002

Date of mailing of the international search report

03/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No
PCT/EP 02/08990

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 674 916 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) column 2, line 66 -column 3, line 52 claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08990

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001002821	A	09-01-2001	NONE	
US 5340844	A	23-08-1994	AT 177456 T	15-03-1999
			AU 673169 B2	31-10-1996
			AU 4027793 A	29-11-1993
			DE 69323869 D1	15-04-1999
			DE 69323869 T2	01-07-1999
			EP 0637329 A1	08-02-1995
			ES 2130259 T3	01-07-1999
			JP 3314358 B2	12-08-2002
			JP 8501810 T	27-02-1996
			WO 9322371 A1	11-11-1993
US 5244927	A	14-09-1993	AT 198339 T	15-01-2001
			CA 2135497 A1	23-12-1993
			DE 69329798 D1	01-02-2001
			DE 69329798 T2	28-06-2001
			EP 1041107 A2	04-10-2000
			EP 0644912 A1	29-03-1995
			ES 2152951 T3	16-02-2001
			FI 945775 A	08-12-1994
			GR 3035502 T3	29-06-2001
			HU 70886 A2	28-11-1995
			JP 7507592 T	24-08-1995
			NO 944759 A	08-12-1994
			US 5274005 A	28-12-1993
			WO 9325608 A1	23-12-1993
US 5674916	A	07-10-1997	AT 197167 T	15-11-2000
			CA 2216734 A1	31-10-1996
			CA 2217007 A1	31-10-1996
			DE 69610765 D1	30-11-2000
			DE 69610765 T2	03-05-2001
			DK 822956 T3	20-11-2000
			EP 0822956 A1	11-02-1998
			EP 0856027 A1	05-08-1998
			JP 11504359 T	20-04-1999
			JP 11504362 T	20-04-1999
			NO 974942 A	24-10-1997
			WO 9634039 A1	31-10-1996
			WO 9634038 A1	31-10-1996
			US 5679718 A	21-10-1997
			US 5863960 A	26-01-1999
			US 5854295 A	29-12-1998
			US 5780521 A	14-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 02/08990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J9/12 //C08L25/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J		
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) PAJ, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8. Mai 2001 (2001-05-08) & JP 2001 002821 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD), 9. Januar 2001 (2001-01-09) Zusammenfassung	1-3
A	--- US 5 340 844 A (WELSH GARY C ET AL) 23. August 1994 (1994-08-23) Spalte 4, Zeile 22-25	1
A	--- US 5 244 927 A (BINDER TOMAS I ET AL) 14. September 1993 (1993-09-14) Beispiele COMP.,E; Tabellen III,IV Ansprüche --- -/--	1-3
<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 11. Dezember 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 03/01/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Oudot, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 674 916 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) Spalte 2, Zeile 66 -Spalte 3, Zeile 52 Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

lr les Aktenzeichen

PCT/EP 02/08990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001002821	A	09-01-2001	KEINE
US 5340844	A	23-08-1994	AT 177456 T 15-03-1999 AU 673169 B2 31-10-1996 AU 4027793 A 29-11-1993 DE 69323869 D1 15-04-1999 DE 69323869 T2 01-07-1999 EP 0637329 A1 08-02-1995 ES 2130259 T3 01-07-1999 JP 3314358 B2 12-08-2002 JP 8501810 T 27-02-1996 WO 9322371 A1 11-11-1993
US 5244927	A	14-09-1993	AT 198339 T 15-01-2001 CA 2135497 A1 23-12-1993 DE 69329798 D1 01-02-2001 DE 69329798 T2 28-06-2001 EP 1041107 A2 04-10-2000 EP 0644912 A1 29-03-1995 ES 2152951 T3 16-02-2001 FI 945775 A 08-12-1994 GR 3035502 T3 29-06-2001 HU 70886 A2 28-11-1995 JP 7507592 T 24-08-1995 NO 944759 A 08-12-1994 US 5274005 A 28-12-1993 WO 9325608 A1 23-12-1993
US 5674916	A	07-10-1997	AT 197167 T 15-11-2000 CA 2216734 A1 31-10-1996 CA 2217007 A1 31-10-1996 DE 69610765 D1 30-11-2000 DE 69610765 T2 03-05-2001 DK 822956 T3 20-11-2000 EP 0822956 A1 11-02-1998 EP 0856027 A1 05-08-1998 JP 11504359 T 20-04-1999 JP 11504362 T 20-04-1999 NO 974942 A 24-10-1997 WO 9634039 A1 31-10-1996 WO 9634038 A1 31-10-1996 US 5679718 A 21-10-1997 US 5863960 A 26-01-1999 US 5854295 A 29-12-1998 US 5780521 A 14-07-1998