

(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
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02480 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/04, 23/06, F16L 9/12 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHM, Ludwig [DE/DE]; Leonhardstrasse 36, D-65795 Hattersheim (DE). BERTHOLD, Joachim [DE/DE]; Am Flachsland 54, D-65779 Kelkheim (DE). ENDERLE, Johannes-Friedrich [DE/DE]; Spohrstrasse 26, D-60318 Frankfurt (DE). DAMM, Elke [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 11, D-60431 Frankfurt (DE). SCHULTE, Ulrich [DE/DE]; Hornauer Strasse 120 A, D-65779 Kelkheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05651
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juni 2000 (20.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 29 812.2 30. Juni 1999 (30.06.1999) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, RU, US, ZA.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ELENAC GMBH [DE/DE]; Am Yachthafen 2, D-77694 Kehl (DE). (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

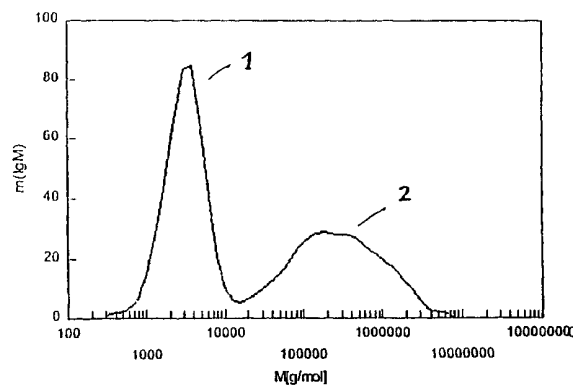
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYETHYLENE MOLDING MATERIAL AND PIPE PRODUCED THEREWITH WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: POLYETHYLEN FORMMASSE UND DARAUS HERGESTELLTES ROHR MIT VERBESSERTEN MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN

GPC, TREF - Analyse

78°C Fraktion ANALYSIS
78°C FRACTION



(57) Abstract: The invention relates to a polyethylene molding material with bimodal molar mass distribution, having a total density of ≥ 0.948 g/cm³ and a melt flow index MFI_{190/5} of ≤ 0.2 dg/min. Said material contains a fraction of 35 to 65 % by weight of low molecular weight ethylene homopolymer A having a viscosity number VZ_A ranging between 40 to 90 cm³/g, a melt flow index MFI_{190/2,16A} ranging between 40 to 2000 dg/min and a density d_A of ≥ 0.965 g/cm³ and a fraction of 35 to 65 % by weight of a high-molecular ethylene copolymer B having a viscosity number VZ_B ranging between 500 to 2000 cm³/g, a melt flow index MFI_{190/5B} ranging between 0.02 to 0.2 dg/min and a density d_B ranging between 0.922 to 0.944 g/cm³. The fraction of the inventive molding material obtained in a preparational TREF analysis with p-Xylol at a temperature of 79 °C \pm 3 K has a mean molar mass of ≥ 200 000 g/Mol. The invention also relates to a high strength pipe made of the inventive molding material having an environmental stress cracking resistance of ≥ 1500 h, a fracture toughness of ≥ 9 mJ/mm² and a flexural creep modulus, measured in accordance with DIN 54852-Z4, of ≥ 1350 N/mm². Said pipe is particularly suitable for transporting gases and water.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/02480 A1

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Polyethylen-Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von $\geq 0,948 \text{ g/cm}^3$ besitzt und einen Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/5}$ von $\leq 0,2 \text{ dg/min}$. Sie enthält eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an niedermolekularem Ethylen Homopolymer A, das eine Viskositätszahl VZ_A im Bereich von 40 bis 90 cm^3/g , einen Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/2,16A}$ im Bereich von 40 bis 2000 dg/min und eine Dichte d_A von $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Ethylen Copolymer B, das eine Viskositätszahl VZ_B im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g , einen Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/5B}$ im Bereich von 0,02 bis 0,2 dg/min und eine Dichte d_B im Bereich von 0,922 bis 0,944 g/cm^3 besitzt. Die bei einer Temperatur von $78 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ bei einer präparativen TREF-Analyse mit p-Xylol gewonnene Fraktion der erfindungsgemäßen Formmasse besitzt eine mittlere Molmasse von $\geq 200 \text{ 000 g/Mol}$. Die Erfindung betrifft auch ein hochfestes Rohr aus der erfindungsgemäßen Formmasse, das eine Spannungsrissbeständigkeit von $\geq 1500 \text{ h}$, eine Bruchzähigkeit von $\geq 9 \text{ mJ/mm}^2$ und einen Biegekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4 von $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$ besitzt. Es eignet sich besonders zum Transport von Gasen und Wasser.

Titel: Polyethylen Formmasse und daraus hergestelltes
Rohr mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen
Formmasse mit bimodaler Molmassenverteilung und ein
hochfestes Rohr aus dieser Formmasse.

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von
10 Rohren, beispielsweise für Gas- und Wassertransportsysteme,
verwendet, weil für solche Rohre ein Werkstoff mit besonders
hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsfestigkeit
und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt
wird. Zahlreiche Publikationen beschreiben Werkstoffe mit
15 den verschiedensten Eigenschaften und Verfahren zu deren
Herstellung.

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis
von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung
20 besitzt und die sich unter anderem auch zur Herstellung von
Rohren eignen soll. Rohre, die aus den Formmassen nach
dieser Literaturstelle hergestellt sind, lassen jedoch noch
in bezug auf ihre Innendruckdauerbelastbarkeit, ihre
Spannungsrissbeständigkeit, ihre Tieftemperaturkerbschlag-
25 zähigkeit und ihren Widerstand gegen schnelles Rißwachstum
zu wünschen übrig.

Um Rohre mit ausgewogenen mechanischen Eigenschaften und
damit einer optimalen Eigenschaftskombination zu erreichen,
30 ist es notwendig, einen Rohstoff einzusetzen, der eine noch
breitere Molmassenverteilung aufweist. Ein solcher Rohstoff
ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem
hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934
bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gel-
35 förmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde
gefunden, dass der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen,

insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Aus der EP-A-0 739 937 ist bereits ein Rohr bekannt, das mechanische Eigenschaften besitzt, die den allerhöchsten Anforderungen der Verbraucherverbände genügen und die zur Klassifizierung dieses Rohres in die Güteklasse "PE 100" gemäß ISO/DIS 9080 geführt haben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber dem bekannten Rohrwerkstoff der Festigkeitsklasse PE 100 gemäß ISO/DIS 9080 eine noch bessere Festigkeit der damit hergestellten Rohre realisieren lässt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse gemäß Anspruch 1. Die Erfindung betrifft ferner auch ein Rohr aus dieser Formmasse mit ganz herausragenden mechanischen Eigenschaften und seine Verwendung für den Bau von Gas- und Wasserleitungen.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von $\geq 0,948$ als Naturware, d.h. ohne Farbstoffzusätze, und von $\geq 0,959$ g/cm³ als schwarz eingefärbte Ware mit einem Rußgehalt im Bereich von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der schwarz eingefärbten Ware, und sie besitzt eine breite bimodale Molmassenverteilung bei der das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegt, vorzugsweise von 0,8 bis 1,8. Das Polyethylen kann geringe

Anteile von bis zu 5 Gew.-% an weiteren Monomereinheiten mit 4 bis 10 C-Atomen enthalten. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 4-Methylpenten-1.

- 5 Die Bimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der beiden Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen (VZ) nach ISO/R 1191 der in zwei hinter-
- 10 einander geschalteten Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Dabei beträgt die VZ_1 des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens 40 bis 90 cm^3/g , während VZ_{gesamt} des Endprodukts im Bereich von 300 bis 450 cm^3/g liegt. VZ_2 des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens läßt sich nach der folgenden mathematischen
- 15 Formel berechnen:

$$VZ_2 = \frac{VZ_{\text{gesamt}} - w_1 \cdot VZ_1}{1 - w_1}$$

- wobei w_1 für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in beiden Stufen
- 20 gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung. Der für VZ_2 errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g .

- Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt Langzeiteigenschaften, die noch über die Anforderung der Güteklasse PE 100 gemäß ISO/DIS 9080 von 10,0 MPa nach 50 a als LCL (Lower critical confidence Limit), ermittelt nach der Extrapolationsmethode, hinausgehen. Überraschenderweise erreicht die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse bei der notwendigen höheren Steifigkeit und bei höherer Streckspannung einen
- 30 außerordentlich hohen Widerstand gegen langsames Risswachs-

tum. Diese hohe Spannungsrissbeständigkeit zeigt sich darin, dass Sprödbrüche bei der Zeitstandsinnendruckprüfung LTHS (Long Term Hydrostatic Strength) an Rohren aus der erfindungsgemäßen Formmasse innerhalb eines Zeitintervalls von
 5 33.000 h bei einer Temperatur von 80 °C nicht beobachtet werden konnten.

Bei der LTHS Prüfung wird die Standzeit der Rohre ohne Sprödbruch auf 50 Jahre durch Extrapolation bestimmt. Auf
 10 Grund der außerordentlich hohen Spannungsrissbeständigkeit, die durch die Erfindungsgemäße Formmasse erreicht wird, verläuft die duktile Linie im Zeitstandsdiagramm, mit Hilfe derer auf 50 Jahre Standzeit extrapoliert wird, sehr flach. So dass sich nach dieser Prüfmethode für Rohre aus der er-
 15 findungsgemäßen Formmasse bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Standzeit von 50 Jahren ein Innendruck von 12,5 MPa ergibt, was demnach zu einer neuen Güteklasse, der PE 125, führt.

20 Die Extrapolationskurve bei 23 °C lässt sich mathematisch durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\sigma = K \cdot t_{\text{failure}}^{-\eta}$$

25 Für die Standardwerte $K = 15,6$ und $\eta = -0,017$ ergeben sich durch Extrapolation für Rohre aus der erfindungsgemäßen Formmasse folgende Werte:

| | | | | |
|----|----------------------|------|----------|----------|
| 30 | t_{failure} | 10 h | 10 000 h | 50 Jahre |
| | σ | 15,0 | 13,3 | 12,5 |

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird in zwei hintereinander geschalteten Stufen geführt, wobei die Molmasse des Polyethylens in jeder Stufe jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.

10

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel,

15

Metalldesaktivatoren, Peroxid zerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel. Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%.

20

Das erfindungsgemäße Rohr wird hergestellt, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine ringförmige Düse ausgepreßt und abgekühlt wird. Rohre der erfindungsgemäßen Art eignen sich generell für alle Druckklassen gemäß DIN 8074.

25

30

Für die Verarbeitung zu Rohren können sowohl konventionelle Einschneckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingenetetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit

einer Länge von 25 bis 30 D ($D = \emptyset$). Die Dekompressions-
schnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperatur-
unterschiede in der Schmelze ausgeglichen werden und in der
die durch Scherung entstandenen Relaxationsspannungen abge-
5 baut werden sollen.

Die vom Extruder kommende Schmelze wird über konisch
angeordnete Bohrungen zunächst auf einen Ringquerschnitt
verteilt und dann über einen Wendelverteiler oder einen
10 Siebkorb der Dorn/Mundstückskombination zugeführt.

Zusätzlich können bei Bedarf noch Stauringe oder andere
Konstruktionselemente zur Vergleichmäßigung des Schmelze-
stromes vor dem Düsenaustritt eingebaut sein.

15 Die Kalibrierung und Kühlung erfolgt bis hin zu großen
Rohrdurchmessern zweckmäßigerweise durch Vakuumkalibrierung.
Die eigentliche Formgebung erfolgt mit geschlitzten
Kalibrierhülsen, die zur besseren Wärmeabführung aus
Buntmetall gefertigt sind. Dabei sorgt ein im Einlauf
20 zugeführter Wasserfilm für ein rasches Abkühlen der
Oberfläche des Rohres unter den Kristallitschmelzpunkt und
dient zusätzlich als Schmierfilm zum Verringern der
Reibungskräfte. Die Gesamtlänge L der Kühlstrecke wird unter
der Annahme bemessen, dass eine Schmelze mit einer
25 Temperatur von 220 °C mit Hilfe von Wasser mit einer
Temperatur von 15 bis 20 °C soweit abgekühlt werden soll,
dass die Temperatur der Rohrinneoberfläche maximal 85 °C
beträgt.

30 Die Spannungsrissbeständigkeit ist ein Merkmal, das bereits
aus der EP-A 436 520 bekannt ist. Der Prozess des langsamen
Risswachstums kann durch molekulare Strukturparameter wie
Molmassen- und Comonomerverteilung wesentlich beeinflusst

werden. Die Anzahl der sogenannten Verbundmoleküle ist zunächst durch die Kettenlänge des Polymers bestimmt. Die Morphologie von teilkristallinen Polymeren wird zusätzlich durch Comonomereinbau eingestellt, weil die Dicke von

5 Kristallit-Lamellen durch das Einbringen von Kurzkettenverzweigungen beeinflusst werden kann. Das bedeutet, dass die Anzahl von Verbundmolekülen, sogenannten "Tie-Molekülen", in Copolymeren höher ist als in Homopolymeren mit vergleichbarer Kettenlänge.

10

➤ Die Spannungsrissbeständigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird nach einer internen Messmethode ermittelt. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben. Diese Publikation zeigt, dass

15 zwischen der Bestimmung des langsamen Risswachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rissinitiierungszeit

20 durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrissförderndem Medium bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen

25 gesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5 in der oben genannten Publikation) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

30

➤ Die Bruchzähigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird ebenfalls nach einer internen Messmethode an Probestäben mit den Abmessungen 10 x 10 x 80 mm, die aus einer 10 mm dicken Pressplatte heraus gesägt wurden, bestimmt. In der bereits

erwähnten Kerbvorrichtung werden sechs dieser Probestäbe mit der Rasierklinge in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm. Die Durchführung der Messung entspricht weitgehend der Charpy-Meßprozedur nach ISO 179 bei veränderten Probekörpern und veränderter Schlaggeometrie (Widerlagerabstand).
5 Alle Probekörper werden über eine Zeitdauer von 2 bis 3 h auf die Meßtemperatur von 0 °C temperiert. Man legt dann einen Probekörper zügig auf das Widerlager eines Pendelschlagwerks gemäß ISO 179. Der Widerlagerabstand beträgt 60
10 mm. Der Fall des 2 J Hammers wird ausgelöst, wobei der Fallwinkel auf 160 °, die Pendellänge auf 225 mm und die Auftreffgeschwindigkeit auf 2,93 m/sec eingestellt wird. Zur Auswertung der Messung wird der Quotient aus verbrauchter Schlagenergie und Anfangsquerschnittfläche an der Kerbe a_{FM}
15 in mJ/mm^2 berechnet. Dabei können nur Werte bei vollständigem Bruch und Scharnierbruch als Grundlage für einen gemeinsamen Mittelwert dienen (siehe ISO 179).

➤ Die Kerbschlagzähigkeit_{ISO} wird nach der ISO 179
20 gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45°, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenetet wird.

➤ Der Biegekriechmodul wird nach DIN 54852-Z4 als
25 Einminutenwert gemessen.

➤ Der S4-Test (Small Scale Steady State - Test) dient dazu, den Widerstand des Rohres gegen schnelle Rissfortpflanzung zu bestimmen und wird an Rohren der Abmessung PN
30 10 mit einem Durchmesser von 110 mm durchgeführt. Das genaue Verfahren ist in ISO/DIS 13477 beschrieben. Durch diese Methode wird der kritische Druck p_c in bar ermittelt, oberhalb dessen das unter diesem Druck p_c stehende Rohr

längs über die gesamte Länge aufreißt.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher darstellen.

5

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Eine Polyethylen Formmasse wurde mit einem Ziegler Katalysator und nach der Vorschrift der WO 91/18934 unter

10 Einhaltung der nachfolgend in Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen hergestellt:

Tabelle 1

| | Reaktor I Inhalt: 120 l | Reaktor II Inhalt: 120 l |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Temperatur | 83 °C | 83 °C |
| Katalysatorzufuhr | 0,8 mmol/h | ----- |
| Cokatalysatorzufuhr | 15 mmol/h | 30 mmol/h |
| Dispergiermittel (Dieselöl) | 25 l/h | 50 l/h |
| Ethylen | 9,5 kg/h | 10 kg/h |
| 1-Hexen | 0 ml/h | 913 ml/h |
| Wasserstoff im Gasraum | 80 Vol.-% | 0,7 Vol.-% |
| Gesamtdruck | 8,9 bar | 2,0 bar |

15

Die so hergestellte Polyethylen Formmasse hatte einen

Schmelzflussindex $MFI_{5/190^{\circ}C}$ von 0,18 dg/min, gemessen nach ISO 11 33, und eine Dichte d von 0,950 g/cm³. Das Polyethylen wurde zur noch besseren Charakterisierung einer präparativen TREF-Analyse (**T**emperature **R**ising **E**lution **F**ractionation) unterzogen. Diese Analysemethode ist ein sehr nützliches Werkzeug zur Bestimmung der Comonomerverteilung im teilkristallinen Polyethylen und wurde publiziert von L. Wild und T. Ryle unter dem Titel: „Crystallization distribution in Polymers: A new analytical technique“ in Poly. Prep. Am Chem. Soc., - Polym. Chem Div., 18, 182 (1977). Nach dieser Analysemethode wird das zu untersuchende Polymer in p-Xylol aufgelöst, auf einem anorganischen Trägermaterial abge-
schieden und von dort nach und nach bei immer weiter ansteigenden Temperaturen mit p-Xylol fraktioniert, wobei sich bei niederen Temperaturen die weniger kristallinen Anteile und bei höheren Temperaturen die stärker kristallinen Anteile lösen. Auf diese Weise ist es möglich, ein teilkristallines Polymer in unterschiedliche Mengenanteile, abhängig von der Dicke der Kristallit-Lamellen aufzutrennen. Die verschiedenen Fraktionen können dann ihrerseits wieder nach der GPC-Methode (**G**el **P**ermeations **C**hromatographie) auf ihre Molmassenverteilung hin untersucht werden.

Das als **Figur 1** beigefügte Diagramm zeigt das Ergebnis einer kombinierten TREF-GPC-Analyse mit der erfindungsgemäßen Polyethylen Formmasse.

Das nach Beispiel 1 wie vorstehend beschrieben hergestellte Polyethylen wurde in p-Xylol (Siedepunkt: 138 °C) wie oben angegeben zunächst aufgelöst und dann auf einem Chromosorb P Trägermaterial durch Abkühlen abgetrennt. Danach wurden durch Eluierung Fraktionen bei Temperaturen von 60, 70, 78, 83, 86, 89, 93, 100 und 110 °C gebildet. Dann wurde mit der Fraktion bei 78 °C \pm 3 K und dem darin gelösten

Polymeranteil eine GPC-Analyse durchgeführt. Peak 1 zeigt die bei 78 °C lösliche, niedermolekulare, hochkristalline PE-Fraktion mit geringer Dicke der Kristallit-Lamellen, während Peak 2 durch einen Anteil mit größerer Molmasse, gleichzeitig aber hohem Anteil an Comonomereinbau und damit auch wieder geringerer Kristallinität, hervorgerufen wird. Dieser unter Peak 2 fallende Produktanteil ist für die hohe Anzahl an sogenannten „tie-Molekülen“ zwischen den Kristallit-Lamellen und damit für die außerordentlich hohe Spannungsrissbeständigkeit des aus der erfindungsgemäßen Formmasse hergestellten Rohres verantwortlich.

Das nach Beispiel 1 wie vorstehend beschrieben hergestellte Polyethylen wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 48 mm und einer Länge entsprechend dem 24,4-fachen des Durchmessers (117,12 cm) bei einer Temperatur von 227 °C plastifiziert und anschließend durch eine ringförmige Düse mit einem Außendurchmesser von 32,1 mm und einem Dorn mit einem Durchmesser von 26,5 mm zu einem Rohr mit einem Durchmesser von 32,1 mm und einer Wanddicke von 3,08 mm unter Zuhilfenahme einer Vakuumkalibrierung extrudiert. Die Abkühlung erfolgte in einem Kühlbad mit einer Länge von 3 m, das auf einer Temperatur von 15°C gehalten wurde. Die an dem fertigen Rohr gemessenen Eigenschaften sind in der nachfolgenden **Tabelle 2** angegeben.

Vergleichsbeispiel:

Es wurde ein Rohr aus Polyethylen hergestellt im Einklang mit den Angaben aus Beispiel 1 der EP-A-739 937. Die an dem Rohr gemessenen Eigenschaften sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

- 5 - BKM = Biegekrechmodul, gemessen nach ISO 54852-Z4 in N/mm^2 als Einminutenwert,
- BZ = Bruchzähigkeit gemessen nach der vorher beschriebenen internen Messmethode bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in mJ/mm^2 ,
- 10 - KSZ_{ISO} = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179/DIN 53453 in mJ/mm^2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $+23\text{ }^\circ\text{C}$,
- SRB = Spannungsrissbeständigkeit gemessen nach der internen Messmethode nach M. Fleißner in h,
- 15 - VBK = Verarbeitbarkeit, gemessen als Extruderdurchsatz bei einem Extruder mit einem Durchmesser D von 48 mm und einer Länge L von $24,4 \cdot D$ bei einer konstanten Schneckengeschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro min in
- 20 kg/h ,
- p_c = Widerstand gegen schnelles Risswachstum, gemessen nach dem S4-Test in bar an Rohren der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm.

Tabelle 2

| | Beispiel 1 | Vergleich |
|----------------------------------|------------|-----------|
| BKM | 1400 | 1304 |
| BZ | 10,0 | 8,8 |
| KSZ _{ISO} (+23/-20°C) | 40/26 | 39,2/24,1 |
| SRB | >> 1500 | >>1500 |
| VBK | 28 | 28,2 |
| P _c | > 25 | > 25 |
| LTHS extrapol. 23 °C LCL 50 a | 12,5 | 11,1 |

5

Die Messwerte zeigen deutlich, dass das erfindungsgemäße Rohr durchweg bessere Festigkeitseigenschaften besaß und auch bei der Herstellung besser verarbeitet werden konnte.

10

15

Patentansprüche

1. Polyethylen Formmasse mit bimodaler Molmassenver-
5 teilung, die eine Gesamtdichte von $\geq 0,948 \text{ g/cm}^3$ besitzt und
einen $\text{MFI}_{190/5}$ von $\leq 0,2 \text{ dg/min}$, dadurch gekennzeichnet, dass
sie eine Menge von 35 bis 65 Gew.-% an niedermolekularem
Ethylen Homopolymer A enthält, das eine Viskositätszahl VZ_A
im Bereich von 40 bis 90 cm^3/g , einen Schmelzflussindex
10 $\text{MFI}_{190/2,16 A}$ im Bereich von 40 bis 2000 dg/min und eine Dichte
 d_A von $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ besitzt, und eine Menge von 35 bis 65
Gew.-% an hochmolekularem Ethylen Copolymer B, das eine
Viskositätszahl VZ_B im Bereich von 500 bis 2000 cm^3/g , einen
Schmelzflussindex $\text{MFI}_{190/5 B}$ im Bereich von 0,02 bis 0,2
15 dg/min und eine Dichte d_B im Bereich von 0,922 bis 0,944
 g/cm^3 besitzt, und dass die bei einer präparativen TREF-
Analyse bei einer Temperatur von $78 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ mit p-Xylol
gewonnene Fraktion eine mittlere Molmasse von $\geq 200 \text{ 000}$
g/Mol besitzt.
- 20
2. Rohr aus einer Polyethylenformmasse nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine Spannungsrißbeständig-
keit von $\geq 1500 \text{ h}$ und eine Bruchzähigkeit BZ von $\geq 9 \text{ mJ/mm}^2$
besitzt.
- 25
3. Rohr nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es
einen Biegekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4, von
 $\geq 1350 \text{ N/mm}^2$ besitzt.
- 30
4. Rohr nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,
dass es aus einem Ethylenpolymeren mit bimodaler Molmassen-
verteilung gefertigt ist, das Comonomere mit 4 bis 10
Kohlenstoffatomen in einer Menge von 2,5 bis 4 Gew.-% im
höhermolekularen Anteil B enthält.

5. Rohr nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der niedermolekulare Anteil des Ethylenpolymers einen Schmelzflussindex $MFI_{2,16/190^{\circ}C}$ im Bereich von 200 bis 800 g/10 min, vorzugsweise von 250 bis 450 g/10 min, besitzt.
6. Rohr nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylenpolymer einen Schmelzflussindex $MFI_{5/190^{\circ}C}$ von $\leq 0,19$ dg/min besitzt.
7. Rohr nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Kerbschlagzähigkeit KSZ_{ISO} , gemessen nach ISO 179 (DIN 53453) bei $-20^{\circ}C$ von wenigstens 25 mJ/mm^2 und bei $+23^{\circ}C$ von wenigstens 40 mJ/mm^2 besitzt.
8. Rohr nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Widerstand gegen schnelles Risswachstum, gemessen nach ISO/DIS 13477 an einem Rohr der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm (S4-Test), von ≥ 20 bar besitzt.
9. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zum Transport von Gasen, insbesondere zum Transport von Erdgas.
10. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zum Transport von Wasser.

GPC, TREF - Analyse

78°C Fraktion

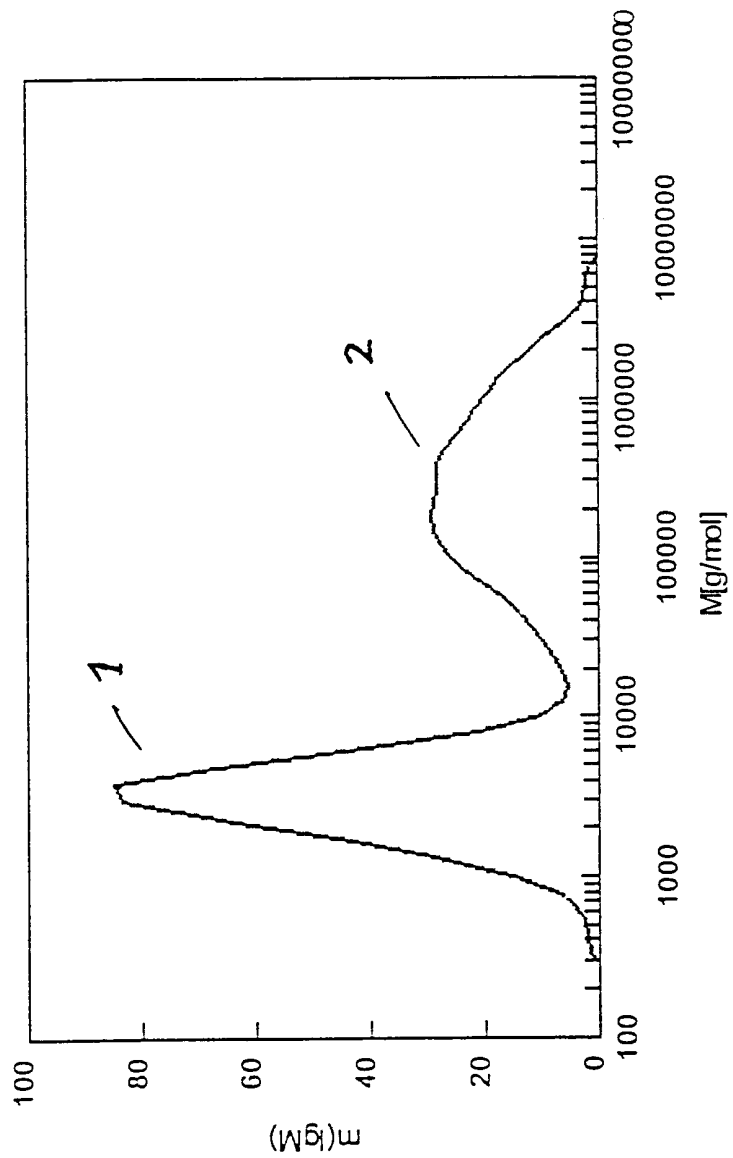


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L23/04 C08L23/06 F16L9/12

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 C08L F16L

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, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 848 036 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 17 June 1998 (1998-06-17) abstract; claims 1-10 page 3, line 19 page 6, line 5-16 page 8, line 13 | 1 |
| X | EP 0 739 937 A (HOECHST AG) 30 October 1996 (1996-10-30) cited in the application | 2 |
| Y | abstract; claims 1-11; table 2 table 2 | 1-10 |
| | --- -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

| | |
|--|--|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search 25 September 2000 | Date of mailing of the international search report 25/10/2000 |
|---|---|

| | |
|--|--|
| 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 Bergmans, K |
|--|--|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05651

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 100 843 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 22 February 1984 (1984-02-22) abstract; claims 1-10 | 1 |
| Y | page 4, line 40 page 5 page 10, line 17; tables 4-16 | 1-10 |
| A | --- WO 97 03124 A (ASUMALATHI MARKKU ;AEAERILAE JARI (FI); BOREALIS POLYMERS OY (FI);) 30 January 1997 (1997-01-30) abstract; claims 1-14; table 4 | 1-10 |
| A | --- EP 0 707 040 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 17 April 1996 (1996-04-17) abstract; claims 1-3 | 1-10 |
| P, A | --- WO 00 01765 A (ASUMALAHTI MARKKU ;PALMROOS ARI (FI); AEAERILAEAE JARI (FI); BOREA) 13 January 2000 (2000-01-13) abstract; claims 1-15; example 1 ----- | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05651

| Patent document cited in search report | A | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0848036 | A | 17-06-1998 | JP 10158411 A | 16-06-1998 |
| EP 0739937 | A | 30-10-1996 | DE 19515678 A | 31-10-1996 |
| | | | AU 707533 B | 15-07-1999 |
| | | | AU 5087496 A | 07-11-1996 |
| | | | BR 9602044 A | 06-01-1998 |
| | | | CA 2175158 A | 29-10-1996 |
| | | | CZ 9601221 A | 13-11-1996 |
| | | | DE 29509146 U | 14-09-1995 |
| | | | HU 9601093 A, B | 28-02-1997 |
| | | | JP 8301933 A | 19-11-1996 |
| | | | NO 961684 A | 29-10-1996 |
| | | | PL 313998 A | 12-11-1996 |
| | | | TR 960975 A | 21-11-1996 |
| | | | US 5908679 A | 01-06-1999 |
| | | | ZA 9603336 A | 04-11-1996 |
| EP 0100843 | A | 22-02-1984 | US 4461873 A | 24-07-1984 |
| | | | AT 26851 T | 15-05-1987 |
| | | | CA 1216392 A | 06-01-1987 |
| | | | DE 3371213 D | 04-06-1987 |
| | | | ES 523496 D | 01-10-1985 |
| | | | ES 8600354 A | 01-01-1986 |
| | | | JP 4029695 B | 19-05-1992 |
| | | | JP 59047242 A | 16-03-1984 |
| | | | MX 162443 A | 10-05-1991 |
| | | | NO 832246 A, B, | 23-12-1983 |
| | | | US 4547551 A | 15-10-1985 |
| WO 9703124 | A | 30-01-1997 | SE 504455 C | 17-02-1997 |
| | | | AU 6308096 A | 10-02-1997 |
| | | | AU 693784 B | 09-07-1998 |
| | | | AU 6374896 A | 10-02-1997 |
| | | | BR 9609604 A | 25-05-1999 |
| | | | BR 9609621 A | 06-04-1999 |
| | | | CA 2225858 A | 30-01-1997 |
| | | | CA 2226549 A | 30-01-1997 |
| | | | CN 1190417 A | 12-08-1998 |
| | | | CN 1195363 A | 07-10-1998 |
| | | | CZ 9800065 A | 15-04-1998 |
| | | | DE 69604296 D | 21-10-1999 |
| | | | DE 69604296 T | 06-04-2000 |
| | | | EP 0837915 A | 29-04-1998 |
| | | | EP 0837905 A | 29-04-1998 |
| | | | ES 2138357 T | 01-01-2000 |
| | | | WO 9703139 A | 30-01-1997 |
| | | | HU 9802544 A | 29-03-1999 |
| | | | JP 10511734 T | 10-11-1998 |
| | | | PL 324435 A | 25-05-1998 |
| | | | PL 325016 A | 06-07-1998 |
| | | | RU 2137788 C | 20-09-1999 |
| | | | SE 9502508 A | 11-01-1997 |
| EP 0707040 | A | 17-04-1996 | DE 4436418 A | 18-04-1996 |
| | | | AT 163444 T | 15-03-1998 |
| | | | DE 59501485 D | 02-04-1998 |
| | | | ES 2114259 T | 16-05-1998 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05651

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 0001765 A | 13-01-2000 | AU 5074999 A | 24-01-2000 |
| | | SE 9802409 A | 07-01-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/05651

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08L23/04 C08L23/06 F16L9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08L F16L

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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^o | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| X | EP 0 848 036 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 17. Juni 1998 (1998-06-17) Zusammenfassung; Ansprüche 1-10 Seite 3, Zeile 19 Seite 6, Zeile 5-16 Seite 8, Zeile 13 | 1 |
| X | EP 0 739 937 A (HOECHST AG) 30. Oktober 1996 (1996-10-30) in der Anmeldung erwähnt | 2 |
| Y | Zusammenfassung; Ansprüche 1-11; Tabelle 2 Tabelle 2 | 1-10 |
| | --- -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

25. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05651

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie ^o | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 100 843 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 22. Februar 1984 (1984-02-22) Zusammenfassung; Ansprüche 1-10 | 1 |
| Y | Seite 4, Zeile 40 Seite 5 Seite 10, Zeile 17; Tabellen 4-16 | 1-10 |
| A | WO 97 03124 A (ASUMALATHI MARKKU ;AEAERILAE JARI (FI); BOREALIS POLYMERS OY (FI);) 30. Januar 1997 (1997-01-30) Zusammenfassung; Ansprüche 1-14; Tabelle 4 | 1-10 |
| A | EP 0 707 040 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 17. April 1996 (1996-04-17) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3 | 1-10 |
| P, A | WO 00 01765 A (ASUMALAHTI MARKKU ;PALMROOS ARI (FI); AEAERILAEAE JARI (FI); BOREA) 13. Januar 2000 (2000-01-13) Zusammenfassung; Ansprüche 1-15; Beispiel 1 | 1-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05651

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0848036 | A | 17-06-1998 | JP 10158411 A | 16-06-1998 |
| EP 0739937 | A | 30-10-1996 | DE 19515678 A | 31-10-1996 |
| | | | AU 707533 B | 15-07-1999 |
| | | | AU 5087496 A | 07-11-1996 |
| | | | BR 9602044 A | 06-01-1998 |
| | | | CA 2175158 A | 29-10-1996 |
| | | | CZ 9601221 A | 13-11-1996 |
| | | | DE 29509146 U | 14-09-1995 |
| | | | HU 9601093 A, B | 28-02-1997 |
| | | | JP 8301933 A | 19-11-1996 |
| | | | NO 961684 A | 29-10-1996 |
| | | | PL 313998 A | 12-11-1996 |
| | | | TR 960975 A | 21-11-1996 |
| | | | US 5908679 A | 01-06-1999 |
| | | | ZA 9603336 A | 04-11-1996 |
| EP 0100843 | A | 22-02-1984 | US 4461873 A | 24-07-1984 |
| | | | AT 26851 T | 15-05-1987 |
| | | | CA 1216392 A | 06-01-1987 |
| | | | DE 3371213 D | 04-06-1987 |
| | | | ES 523496 D | 01-10-1985 |
| | | | ES 8600354 A | 01-01-1986 |
| | | | JP 4029695 B | 19-05-1992 |
| | | | JP 59047242 A | 16-03-1984 |
| | | | MX 162443 A | 10-05-1991 |
| | | | NO 832246 A, B, | 23-12-1983 |
| | | | US 4547551 A | 15-10-1985 |
| WO 9703124 | A | 30-01-1997 | SE 504455 C | 17-02-1997 |
| | | | AU 6308096 A | 10-02-1997 |
| | | | AU 693784 B | 09-07-1998 |
| | | | AU 6374896 A | 10-02-1997 |
| | | | BR 9609604 A | 25-05-1999 |
| | | | BR 9609621 A | 06-04-1999 |
| | | | CA 2225858 A | 30-01-1997 |
| | | | CA 2226549 A | 30-01-1997 |
| | | | CN 1190417 A | 12-08-1998 |
| | | | CN 1195363 A | 07-10-1998 |
| | | | CZ 9800065 A | 15-04-1998 |
| | | | DE 69604296 D | 21-10-1999 |
| | | | DE 69604296 T | 06-04-2000 |
| | | | EP 0837915 A | 29-04-1998 |
| | | | EP 0837905 A | 29-04-1998 |
| | | | ES 2138357 T | 01-01-2000 |
| | | | WO 9703139 A | 30-01-1997 |
| | | | HU 9802544 A | 29-03-1999 |
| | | | JP 10511734 T | 10-11-1998 |
| | | | PL 324435 A | 25-05-1998 |
| | | | PL 325016 A | 06-07-1998 |
| | | | RU 2137788 C | 20-09-1999 |
| | | | SE 9502508 A | 11-01-1997 |
| EP 0707040 | A | 17-04-1996 | DE 4436418 A | 18-04-1996 |
| | | | AT 163444 T | 15-03-1998 |
| | | | DE 59501485 D | 02-04-1998 |
| | | | ES 2114259 T | 16-05-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05651

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0001765 A | 13-01-2000 | AU 5074999 A SE 9802409 A | 24-01-2000 07-01-2000 |
| ----- | | | |