

(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. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27175 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 265/06,
C04B 26/06

(74) Anwälte: WÖSSNER, Gottfried usw.; Hoeger, Stellrecht
& Partner, Uhlandstrasse 14c, 70182 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08893

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. September 2000 (12.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 49 461.4 14. Oktober 1999 (14.10.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BLANCO GMBH & CO KG [DE/DE]; Flehinger Strasse 59, 75038 Oberderdingen (DE). SCHOCK & CO. GMBH [DE/DE]; Gmünder Strasse 65, 73614 Schorndorf (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAJEK, Andreas [DE/DE]; Danziger Ring 13, 74336 Brackenheim (DE). HARKE, Stefan [DE/DE]; Zur Schanz 36, 74889 Sinsheim-Rohrbach (DE). GEIER, Josef [DE/DE]; Flehgasse 5, 94269 Rinnach (DE). HOCK, Klaus [DE/DE]; Sankt-Anton-Str. 18, 94209 Regen (DE).

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

(54) Title: HARDENABLE CASTING MATERIAL AND A PLASTIC SHAPED BODY PRODUCED USING SAID CASTING MATERIALS

(54) Bezeichnung: AUSHÄRTBARE GIESSMASSE UND UNTER VERWENDUNG SOLCHER GIEßG(B)MASSEN HERGESTELLTE KUNSTSTOFFFORMKÖRPER

(57) Abstract: According to the invention, in order to obtain a hardenable casting material and a plastic shaped body produced from said casting material having improved hot pot resistance, the hardenable casting material used to produce said plastic shaped bodies contains, in addition to a liquid monomeric acrylate component and a portion of a particle-shaped inorganic material ranging from 45 to 85 weight %, preferably 55 to 75 weight % in relation to said casting material, a proportion of a particle-shaped hydrophobic and/or oleophobic plastic material of 0.5 weight % or ranging from 45 to 85 weight %, preferably 55 to 75 weight % in relation to said casting material.

(57) Zusammenfassung: Um aushärtbare Giessmassen sowie daraus hergestellte Kunststoffformkörper mit verbesserter Heisstopfbeständigkeit zu erhalten, wird vorgeschlagen, dass eine aushärtbare Giessmasse zur Herstellung von Kunststoffformkörpern neben einer flüssigen monomeren Acrylatkomponente und einem Anteil eines partikelförmigen anorganischen Materials im Bereich von 45 bis 85 Gew.%, vorzugsweise 55 bis 75 Gew.%, bezogen auf die Giessmasse, ferner einen Anteil eines partikelförmigen hydrophoben und/oder oleophoben Kunststoffmaterials von 0,5 Gew.% oder mehr enthält.

WO 01/27175 A1

**AUSHÄRTBARE GIEßMASSE UND UNTER VERWENDUNG SOLCHER GIEßMASSEN
HERGESTELLTE KUNSTSTOFFFORMKÖRPER**

Die Erfindung betrifft eine aushärtbare Gießmasse zur Herstellung von Kunststoffformkörpern mit einer flüssigen, monomeren Acrylatkomponente, einem Anteil eines partikelförmigen anorganischen Materials im Bereich von 45 bis 85 Gew.%, vorzugsweise 55 bis 75 Gew.%, bezogen auf die gesamte Gießmasse. Die Erfindung betrifft des weiteren Kunststoffformkörper, die unter Verwendung der vorgenannten Gießmassen hergestellt sind. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffformkörpern unter Verwendung der vorgenannten aushärtbaren Gießmassen.

Die vorgenannten aushärtbaren Gießmassen werden in großem Umfang zur Herstellung von Kunststoffformkörpern, insbesondere in Form von Küchenspülen, Waschbecken, Badewannen, Duschtassen etc. verwendet und zeichnen sich durch eine Reihe vorzüglicher Gebrauchseigenschaften aus, insbesondere eine relativ leichte Reinigungsmöglichkeit, gute Abrasionsbeständigkeit etc.

Bei Kunststoffformkörpern, die insbesondere im Küchenbereich ihren Einsatz finden, ist die sogenannte Heißtopfbeständigkeit von großer Bedeutung.

Die bisher bekannten Kunststoffformkörper, die aus herkömmlichen aushärtbaren Gießmassen hergestellt wurden, wiesen bereits eine Heißtopfbeständigkeit auf, die Topftemperaturen bis zu 260 °C, insbesondere bei nur kurzzeitiger Belastung, aushalten.

Da bei der Verwendung der Kunststoffformkörper im Küchenbereich jedoch immer wieder Beanspruchungssituationen auftreten, bei

denen die Temperaturen noch höher sind als die zuvor angesprochenen, besteht ein Bedürfnis dahingehend, aushärtbare Gießmassen sowie daraus hergestellte Kunststoffformkörper vorzuschlagen, bei denen die Heißtopfbeständigkeit verbessert ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei der eingangs beschriebenen aushärtbaren Gießmasse ferner ein Anteil eines partikelförmigen, hydrophoben und/oder oleophoben Kunststoffmaterials von 0,5 Gew.% oder mehr enthalten ist.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch Zusatz von bereits relativ geringfügigen Anteilen (beispielsweise 0,5 Gew.%, bezogen auf die Gießmasse, oder mehr) eine deutliche Verbesserung der Heißtopfbeständigkeit erreicht werden kann, beispielsweise eine Heißtopfbeständigkeit bis 300 °C, so daß auch Kochtöpfe, die beispielsweise zum Fritieren verwendet wurden und heiße Öle enthalten, problemlos auf der Küchenspüle oder der Küchenarbeitsplatte, d. h. dem erfindungsgemäßen Kunststoffformkörper ganz allgemein, abgestellt werden können.

Die verbesserte Heißtopfbeständigkeit (der Begriff Heißtopfbeständigkeit wird im folgenden noch näher definiert werden) ergibt sich bis 300 °C, wobei bis zu dieser Temperatur keinerlei Veränderungen der Oberfläche resultieren, und sogar bis zu 340 °C keine Veränderung der Oberflächenstruktur stattfindet und lediglich eine Gelbfärbung beobachtet wird, die jedoch häufig bereits nach wenigen Tagen wieder verschwindet.

Des weiteren konnte überraschenderweise festgestellt werden, daß durch die Zugabe des partikelförmigen, hydrophoben und/oder oleophoben Kunststoffmaterials auch eine deutliche Verbesserung der Kratzfestigkeit erreicht wird. So findet man eine Verminderung der Kratztiefen von bis zu ca. 50%.

Darüber hinaus konnte festgestellt werden, daß die bereits bei den unter Verwendung herkömmlicher aushärtbarer Gießmassen her-

gestellten Kunststoffformkörpern ausgezeichnete Reinigungsfreundlichkeit weiter verbessert wird, da die Verschmutzungstendenz der Oberfläche durch den geringen Anteil eines partikelförmigen, hydrophoben und/oder oleophoben Kunststoffmaterials weiter verbessert wird.

Ebenso überraschend und eventuell mit vorhergehend beschriebenen Effekt im Zusammenhang stehend ist, daß die Oberfläche der Kunststoffformkörper etwas glatter ausfällt als die von unter Verwendung von herkömmlichen aushärtbaren Gießmassen hergestellten Kunststoffformkörpern.

Eine abrasive Behandlung, wie dies im Küchen- und Badbereich häufig bei der Verwendung von Scheuermitteln vorkommt, führt zu einer glänzenden und keinesfalls, wie an sich zu erwarten wäre, zu einer aufgerauhten, weißlich schimmernden Oberfläche. Damit bleiben die Farbeffekte, die aufgrund von beispielsweise gefärbten Füllstoffmaterialien in dem Kunststoffformkörper erzielt werden sollen, erhalten und leiden bei solchen abrasiven Behandlungen nicht.

Der Anteil des hydrophoben und/oder oleophoben Materials wird üblicherweise auf maximal 15 Gew.% begrenzt, da oberhalb dieser Grenze keine weitere Verbesserung der vorher angesprochenen Effekte erzielbar ist.

Der bevorzugte Bereich, in dem das hydrophobe und/oder oleophobe partikelförmige Material eingesetzt wird, ist der Bereich von 1 bis 10 Gew.%.

Die besten Ergebnisse wurden im Bereich von 2 bis 7 Gew.% erzielt, insbesondere auch unter Kostengesichtspunkten betrachtet, wobei sich am meisten bevorzugt der Bereich von 3 bis 6 Gew.% erwiesen hat.

Das partikelförmige hydrophobe und/oder oleophobe Kunststoffmaterial wird vorzugsweise ausgewählt aus Polytetrafluorethylen, Fluorelastomeren auf der Basis von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisat, Polypropylen und Polypropylen-Copolymeren.

Die Partikelgröße des partikelförmigen hydrophoben und/oder oleophoben Kunststoffmaterials ist an sich nicht kritisch, jedoch wird ein oberes Limit der Partikel- bzw. Partikelagglomeratgröße von 500 µm empfohlen, damit der Zusatz dieses Materials auf der Sichtseite des herzustellenden Kunststoffformkörpers die Optik nicht stört. Bei mittleren Partikelgrößen ≤ 50 µm findet man auch bei optisch sehr anspruchsvollen Materialien keinerlei Beeinträchtigung.

Wie zuvor ausgeführt wurde, betrifft die Erfindung auch Kunststoffformkörper, die unter Verwendung der zuvor diskutierten aushärtbaren Gießmassen hergestellt worden sind, wobei bevorzugt mindestens eine oberflächliche Sichtseitenschicht des Formkörpers von der erfindungsgemäßen Gießmasse gebildet ist.

Wird nur die Sichtseitenschicht von der erfindungsgemäßen aushärtbaren Gießmasse gebildet und der Rest des Formkörpers von einer weiteren Gießmasse, dann empfiehlt sich, daß die Sichtseitenschicht eine Dicke von 1 mm oder mehr aufweist. Diese Schichtdicke von 1 mm ist bereits ausreichend, um dem Kunststoffformkörper alle vorbeschriebenen Vorteile zu verschaffen.

Bevorzugt wird das hydrophobe und/oder oleophobe Material in den aus der Gießmasse gebildeten Bereichen im wesentlichen homogen verteilt sein.

Zu beobachten ist erstaunlicherweise, daß die Verbesserung, die der Verschmutzungsneigung erzielt wird, davon im wesentlichen unbeeinflusst bleibt ob der Füllstoff zur Sichtseite des Formteils absinkt und sich dort anreichert oder nicht. Somit bleibt

dem Fachmann die freie Wahl unter den Füllstoffsystemen und den damit zu erzielenden Effekten.

Bereits angesprochen wurde, daß sich die aushärtbare Gießmasse insbesondere bei der Herstellung von Küchenspülen oder Küchenarbeitsplatten als Formkörper empfiehlt, da gerade hier die Heißtopffestigkeit von besonderer Bedeutung ist. Ähnliches gilt selbstverständlich für Laborarbeitsplatten oder aber Ausgußbeken oder dergleichen, die regelmäßig hohen Temperaturen, insbesondere durch Aufsetzen heißer Gegenstände, ausgesetzt sind.

Schließlich betrifft die Erfindung noch ein Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffformkörpers, wobei hier die erfindungsgemäße aushärtbare Gießmasse zur Anwendung kommt. Hierbei wird bei der Bildung der aushärtbaren Gießmasse zunächst in einem ersten Schritt in einem die flüssige, monomere Acrylatkomponente enthaltenden Sirup der Anteil des hydrophoben und/oder oleophoben Materials vordispersiert und dann der anorganische Füllstoff der Mischung aus Sirup und hydrophobem und/oder oleophobem Material zugemischt, wobei dann die so hergestellte Gießmasse in eine Form gegeben und schließlich dort gehärtet wird.

Korrespondierend zu den Kunststoffformkörpern, bei denen nur die Sichtseitenschicht des Kunststoffformkörpers unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Gießmasse hergestellt wird, weist ein bevorzugtes Verfahren die Besonderheit auf, daß zunächst die Sichtseitenschicht des Kunststoffformkörpers unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Gießmasse hergestellt und dann unter Verwendung einer weiteren Gießmasse der Rest des Formkörpers gebildet wird.

Diese und weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden im folgenden anhand der Beispiele noch näher erläutert.

Zunächst sei auf die verschiedenen Testmethoden für die Oberflächenqualität der erfindungsgemäß erzielten Kunststoffformkörper eingegangen:

1. Heißtopfbeständigkeitstest

Ein metallischer Prüfkörper der Zusammensetzung AlMgSi 0,5F25 (analog DIN 12722 10/97) wird in einem Muffelofen auf die entsprechende Prüftemperatur erhitzt. Nach Entnahme des Prüfkörpers aus dem Muffelofen erfolgt zur Feststellung der Prüftemperatur eine Temperaturmessung. Sollte die gemessene Temperatur heißer als die Prüftemperatur sein, so wartet man die Temperatureinstellung ab. Der Prüfkörper wird dann auf die zu prüfende Probe gestellt. Man stoppt die Zeit und zeichnet die Umrisse des Prüfkörpers mit Bleistift ein. Nach 20 Minuten Auflagezeit wird der Prüfkörper entfernt und die Probe auf Risse, Verformungen sowie Farbveränderungen hin untersucht. Man wartet weitere 20 Minuten ab, um die Probestelle erneut im erkalteten Zustand zu beurteilen. Das dann sichtbare Testergebnis wird festgehalten.

2. Kratzfestigkeit

Die Kratzfestigkeit wird nach dem mechanischen Mikro-Struktur-Analyse Verfahren der Fa. INNOWEP (Deutschland) mit dem Meßgerät MISTAN bestimmt. Hierzu wird die Oberflächentopographie der Probe über eine Tastspitze erfaßt, wobei ein Meßzyklus drei Schritte der Topographiebestimmung umfaßt:

1. Schritt:

Eine nahezu lastfreie Tastspitze tastet entlang einer festgelegten Bahn die Oberfläche ab. Dabei wird kontinuierlich die vertikale Auslenkung und somit das Höhenprofil ermittelt.

2. Schritt:

Die gleiche Bahn wird mit derselben Tastspitze und einer zusätzlich definierten Last abgetastet. Die Oberfläche wird dabei verformt. Das so ermittelte Höhenprofil stellt die lokale Gesamtverformung dar.

3. Schritt:

Im letzten Schritt erfolgt die Abtastung wieder nahezu ohne Last. Der elastische Teil der Gesamtverformung ist nun zurückgestellt, das Höhenprofil wird nur noch von der verbleibenden permanenten Verformung bestimmt. Als Maß für die Kratzfestigkeit dient die permanente Verformung.

3. Reinigungstest

Im Zusammenhang mit der Bewertung der Reinigungsfreundlichkeit, oder aber auch, anders ausgedrückt, der Verschmutzungsneigung der gebildeten Kunststoffformkörper, wird ein synthetischer Modellschmutz verwendet und das Abreinigen dieses Schmutzes unter definierten Bedingungen durchgeführt. Die elastische Verformung ergibt sich als Differenz zwischen der Gesamtverformung und der permanenten Verformung.

Als Modellschmutz wird folgende Zusammensetzung verwendet:

7 Gew.% Speziialschwarz 4, Ruß (Degussa AG)
40 Gew.% Prozeßöl 310 (ESSO AG)
17 Gew.% Arlypon DV, ein C₈-Fettsäureglycerinester
(Firma Grünau Illertissen GmbH)
36 Gew.% Benzin, Kp. 65/100 °C (Fluka: 12270)

Abrasive Vorbelastung

6 g Aluminiumoxid in einem Korngrößenbereich von 63 µm bis 200 µm (Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral, Fa. Merck, Deutschland) werden auf der Probe verteilt. Mit einem angefeuchteten,

runden Schwamm wird diese Menge in Form einer gleichförmigen Rotationsbewegung bei 60 U/min. und einem Auflagegewicht von 4 kg auf die Probenoberfläche appliziert. Nach dem Erreichen von 100 Umdrehung wird abgebrochen.

Für das Abreinigen des Modellschmutzes von der zu prüfenden Oberfläche wird eine Reinigungsapparatur verwendet, wie sie schematisch in der Figur 1 dargestellt ist. Der Versuchsaufbau wird im folgenden kurz beschrieben:

Auf einer Hebebühne 10 wird eine Waage 12 plaziert, auf der der Probenkörper (nicht gezeigt) fixiert werden kann.

Neben der Anordnung von Hebebühne 10 und Waage 12 wird ein Rührer 14 mit einstellbarer Umdrehungszahl angeordnet, so daß dessen Motorwelle 16 senkrecht über der Mitte der Waage 12 plaziert ist. Im Versuch wird an der Motorwelle 16 an ihrem unteren, freien Ende ein runder Schwammkörper 18 befestigt, der drehfest mit der Welle 16 verbunden ist.

Bei der Durchführung des Abreinigungstests wird mit der Hebebühne die Waage so lange angehoben, bis diese ein Auflagegewicht des Schwammkörpers von 4 kg zeigt.

Die Versuchsdurchführung im einzelnen:

Es werden 0,3 g des aus den oben beschriebenen Bestandteilen bestehenden Modellschmutzes auf ein Uhrglas gegeben und mit Hilfe eines schmutzgesättigten Flachpinsels gleichmäßig, d. h. waagerecht und senkrecht überlappend, auf der Testfläche (ca. 10 cm²) verteilt. Man läßt ihn 60 min. einwirken. Anschließend wird mit Warmwasser so lange gespült, bis sich kein Ruß mehr ablöst. Danach wird mit entmineralisiertem Wasser nachgespült und luftgetrocknet. Die verbleibende Verschmutzung wird als Farbdifferenz gemessen. Als Bezug dient immer die unbehandelte Probe. Es ist zu beachten, daß der Bezugswert bei

jeder einzelnen Probe zu messen ist, da geringfügige Farbunterschiede bei den Proben untereinander möglich sind.

Abreinigung

Die angeschmutzten Proben werden mit 10 Umdrehungen (bei einer Umlaufgeschwindigkeit von 60 U/min.) und einem Auflagegewicht von 4 kg gereinigt. Hierzu werden 6 g des Reinigers Blanco Clean (Mineralischer Putzkörpergehalt: 21,5 %, Fa. BLANCO, Deutschland) eingesetzt. Für die Reinigungsdurchführung wird ein unbenutzter, feinporiger und angefeuchteter Schwamm mit einem Durchmesser von ca. 8 cm verwendet. Nach erfolgter Reinigung wird die Testfläche gut abgespült, mit entmineralisiertem Wasser nachgespült und luftgetrocknet. Die Restverschmutzung wird als Farbdifferenz zur unbehandelten Probe gemessen und als ΔE Wert angegeben:

$$\Delta E = \sqrt{(L_{\text{Bezug}} - L_{\text{Probe}})^2 + (a_{\text{Bezug}} - a_{\text{Probe}})^2 + (b_{\text{Bezug}} - b_{\text{Probe}})^2}$$

Die Restverschmutzung [% RV] berechnet sich aus den ΔE -Werten vor und nach der Abreinigung der betrachteten Oberflächen wie folgt:

$$RV = \frac{\Delta E_{\text{gereinigt}}}{\Delta E_{\text{verschmutzt}}} \cdot 100$$

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1

2,0 kg PMMA einer normalen Type im Molekulargewichtsbereich M_w von 50.000 bis 250.000 wird in 8,0 kg MMA gelöst und mit einem Entformungshilfsmittel (35 g Stearinsäure der Fa. Merck, Deutschland) und Vernetzer (200 g Trimethylolpropantrimethacrylat der Fa. Agomer, Deutschland) versetzt. Man erhält einen verhältnismäßig dickflüssigen Sirup.

In diesen Sirup werden nun 1,3 kg eines partikulären PTFE-Pulvers (Zonyl MP 1400, Fa. Du Pont, Deutschland) von unregelmäßiger Kontur und einer durchschnittlichen Korngröße von 12 μm dispergiert. Es werden dann 28 kg eines Quarzsandes (silanisiert) hinzugegeben, dessen einzelnes Korn im Kern im wesentlichen aus Quarz und an der Oberfläche im wesentlichen aus alpha-Cristobalit besteht (EP 0 716 097 B1, ACQ der Fa. Quarzwerke, Deutschland) und in einem Korngrößenbereich von 100 μm bis 500 μm vorliegt. Des weiteren wird eine Weißpigment-Dispersion, bestehend aus 1,4 kg des oben beschriebenen Sirups, 1,3 kg eines weiteren Vernetzers (Bisphenol-A-ethoxylat(2)dimethacrylat, Fa. Akzo Nobel Chemicals, Deutschland) und 2,3 kg eines Weißpigmentes (Titandioxid, Fa. Kemira, Finnland), hinzugegeben. Der anorganische Füllstoffanteil der Gießmasse beträgt 62,9 Gew.%. Anschließend erfolgt die Zugabe von Peroxiden (60 g Peroxan BCC, 120 g Peroxan LP und 10 g Peroxan TB jeweils von der Fa. Pergan, Deutschland) und das thermische Aushärten der Gießmasse in geeigneten Formen (Küchenspüle).

Probenstücke der Spülen werden ohne und nach erfolgter abrasiver Vorbelastung (siehe oben) mit einem synthetischen Modellschmutz verunreinigt und unter definierten Bedingungen gereinigt (siehe oben) und die an der Oberfläche verbleibende Restverschmutzung über eine photoelektrische Helligkeitsmessung bestimmt.

Restverschmutzung ohne abrasive Vorbelastung:	3,0 %
Restverschmutzung mit abrasiver Vorbelastung:	1,2 %

Der Heißtopftest bei einer Temperatur des Prüfkörpers von 340°C ergab einen Wert von $\Delta E = 3,2$. Dieser Vergilbungseffekt verringert sich in 24 Stunden auf $\Delta E = 2,8$. Eine Blasenbildung konnte nicht beobachtet werden.

Vergleichsbeispiel 1

Eine Vergleichsprobe, die mit einer Gießmasse hergestellt wurde, die sich von der in Beispiel 1 nur dadurch unterschied, daß der Anteil des hydrophoben und oleophoben PTFE-Materials weggelassen wurde, ergab im selben Test ohne bzw. mit abrasiver Vorbehandlung eine Restverschmutzung von 12,8 bzw. 7,8 %.

Beim Heißtopftest wurde bei einer Temperatur des Prüfkörpers von 340°C ein ΔE -Wert von 2,9 gefunden, begleitet allerdings von einer Blasenbildung. Nach einer weiteren Wartezeit von 24 Stunden verringerte sich die Vergilbung auf den Wert $\Delta E = 2,6$, die Blasenbildung bestand jedoch in unvermindertem Umfang fort.

Zum Vergleich mit dem in dem folgenden Beispiel beschriebenen Material wurde noch ein Kratzfestigkeitstest durchgeführt, der eine elastische Verformung von 4,2 μm ergab. Die permante Verformung betrug 6,4 μm .

Beispiel 2

In den Sirup aus Beispiel 1 werden 1,3 kg eines partikulären PTFE-Pulvers (Hostaflon TF 9207 PTFE, Fa. Dyneon, Deutschland) von regelmäßiger sphärischer Kontur und einer durchschnittlichen Korngröße von 4 μm dispergiert.

Es werden dann wie in Beispiel 1 28 kg eines Quarzsandes (silanisiert) hinzugegeben, dessen einzelnes Korn im Kern im

wesentlichen aus Quarz und an der Oberfläche im wesentlichen aus alpha-Cristobalit besteht (EP 0 716 097 B1, ACQ der Fa. Quarzwerke, Deutschland) und in einem Korngrößenbereich von 100 µm bis 500 µm vorliegt. Des weiteren wird die Weißpigment-Dispersion in gleicher Zusammensetzung und Menge wie in Beispiel 1 hinzugegeben.

Der anorganische Füllstoffanteil der Gießmasse beträgt 62,9 Gew.%. Anschließend erfolgt die Zugabe von Peroxiden und das thermische Aushärten der Gießmasse in geeigneten Formen (Küchenspüle) wie in Beispiel 1 angegeben.

Probenstücke der Spülen werden ohne und nach erfolgter abrasiver Vorbelastung mit einem synthetischen Modellschmutz verunreinigt und unter definierten Bedingungen gereinigt und die an der Oberfläche verbleibende Restverschmutzung über eine photoelektrische Helligkeitsmessung bestimmt.

Restverschmutzung ohne abrasive Vorbelastung: 5,6 %
Restverschmutzung mit abrasiver Vorbelastung: 2,5 %.

Die hier noch untersuchte Kratzfestigkeit ergab eine elastische Verformung von 3,0 µm und eine permante Verformung von 3,3 µm, d.h. eine fast um den Faktor 2 oder 50 % verringerte permanente Beschädigung durch Kratzspuren an der getesteten Oberfläche.

Beispiel 3

In den Sirup aus Beispiel 1 werden 1,3 kg eines partikulären PTFE-Pulvers (Zonyl MP 1400, Fa. Du Pont, Deutschland) von unregelmäßiger Kontur mit einer durchschnittlichen Korngröße von 12 µm und 1,3 kg eines partikulären PTFE-Pulvers (Hostaflon TF 9207 PTFE, Fa. Dyneon, Deutschland) von regelmäßiger sphärischer Kontur und mit durchschnittlichen Korngröße von 4 µm dispergiert. Es werden dann wie in Beispiel 1 28 kg eines Quarzsandes (silanisiert) hinzugegeben dessen einzelnes Korn im Kern

im wesentlichen aus Quarz und an der Oberfläche im wesentlichen aus alpha-Cristobalit besteht (EP 0 716 097 B1, ACQ der Fa. Quarzwerke, Deutschland) und in einem Korngrößenbereich von 100 µm bis 500 µm vorliegt. Des weiteren wird die Weißpigment-Dispersion in gleicher Zusammensetzung und Menge wie in Beispiel 1 hinzugegeben.

Der anorganische Füllstoffanteil der Gießmasse beträgt 61,1 Gew.%. Anschließend erfolgt die Zugabe von Peroxiden und das thermische Aushärten der Gießmasse in geeigneten Formen (Küchenspüle) wie in Beispiel 1 angegeben.

Probenstücke der Spülen werden ohne und nach erfolgter abrasiver Vorbelastung mit einem synthetischen Modellschmutz verunreinigt und unter definierten Bedingungen gereinigt und die an der Oberfläche verbleibende Restverschmutzung über eine photoelektrische Helligkeitsmessung bestimmt.

Restverschmutzung ohne abrasive Vorbelastung: 8,1 %
Restverschmutzung mit abrasiver Vorbelastung: 4,5 %.

Beispiel 4

In den Sirup aus Beispiel 1 werden nun 1,1 kg eines partikulären PTFE-Pulvers (Zonyl MP 1400, Fa. Du Pont, Deutschland) von unregelmäßiger Kontur und einer durchschnittlichen Korngröße von 12 µm dispergiert.

Es werden dann 27 kg eines kantengerundeten Sandes im Korngrößenbereich von 200 bis 2000 µm (eine Mischung aus den Typen 1/8, 2/9, 4/8 und 10/8 SIG silanisiert der Fa. Dorfner in Amberg, Deutschland) zugegeben, was einen anorganischen Füllstoffanteil von 70,4 Gew.% ausmacht. Nach dem Zusatz der Peroxide (40 g Peroxan BCC und 80 g Peroxan LP jeweils von der Fa. Pergan, Deutschland) erfolgt das thermische Aushärten der Gießmasse in geeigneten Formen (Küchenspüle) analog Beispiel 1.

Probenstücke der Spülen werden ohne und nach erfolgter abrasiver Vorbelastung mit einem synthetischen Modellschmutz verunreinigt und unter definierten Bedingungen gereinigt und die an der Oberfläche verbleibende Restverschmutzung über eine photoelektrische Helligkeitsmessung bestimmt.

Restverschmutzung ohne abrasive Vorbelastung: 13,5 %

Restverschmutzung mit abrasiver Vorbelastung: 4,8 %.

Bei diesem Beispiel findet man zwar bei der neuwertigen Spüle einen vergleichbaren Grad der Restverschmutzung wie bei der Vergleichsprobe, der wichtigere Wert, der das Verhalten im Dauergebrauch zeigt, nämlich der Grad der Restverschmutzung bei einer mit einer abrasiven Vorbehandlung untersuchten Oberfläche liegt wie bei den anderen Beispielen auch deutlich unter dem Grad der Vergleichsprobe des folgenden Vergleichsbeispiels 2.

Vergleichsbeispiel 2

Eine Vergleichsprobe, die mit einer Gießmasse gemäß Beispiel 4, jedoch ohne den Anteil des hydrophoben und oleophoben PTFE-Materials hergestellt wurde, ergab im selben Test ohne und mit abrasiver Vorbehandlung eine Restverschmutzung von 12,3 bzw. 8,8 %.

Beispiel 5

In den Sirup aus Beispiel 1 werden 0,9 kg eines partikulären PTFE-Pulvers (Zonyl MP 1400, Fa. Du Pont, Deutschland) von unregelmäßiger Kontur und einer durchschnittlichen Korngröße von 12 µm zusammen mit 0,45 kg eines partikulären PP-Pulvers (hergestellt aus Eltex HV 200 PF, Fa. Solvay, Deutschland, mittels eines kryogenen Feinmahlprozesses (Cryoclass® der Fa. Messer-Griesheim)) von unregelmäßiger Kontur und einer durchschnittlichen Größe von <40 µm dispergiert. Es werden dann wie

in Beispiel 1 28 kg eines Quarzsandes (silanisiert) hinzugegeben, der in einem Korngrößenbereich von 10 µm bis 500 µm vorliegt. Des weiteren wird die Weißpigment-Dispersion hinzugegeben. Der anorganische Füllstoffanteil der Gießmasse beträgt 62,9 Gew.%. Anschließend erfolgt die Zugabe von Peroxiden und das thermische Aushärten der Gießmasse in geeigneten Formen (Küchenspüle) wie in Beispiel 1 angegeben.

Probenstücke der Spülen werden ohne und nach erfolgter abrasiver Vorbelastung mit einem synthetischen Modellschmutz verunreinigt und unter definierten Bedingungen gereinigt und die an der Oberfläche verbleibende Restverschmutzung über eine photoelektrische Helligkeitsmessung bestimmt.

Restverschmutzung ohne abrasive Vorbelastung: 4,8 %

Restverschmutzung mit abrasiver Vorbelastung: 4,9 %

Beispiel 6

In den Sirup aus Beispiel 1 werden 1,3 kg eines partikulären PP-Pulvers (hergestellt aus Eltex HV 200 PF, Fa. Solvay, Deutschland, mittels eines kryogenen Feinmahlprozesses (Cryoclass® der Fa. Messer-Griesheim)) von unregelmäßiger Kontur und einer Korngröße von <315 µm dispergiert. Es werden wie in Beispiel 1 28 kg eines Quarzsandes (silanisiert) hinzugegeben. Des weiteren wird eine Weißpigment-Dispersion wie in Beispiel 1 beschrieben hinzugegeben. Der anorganische Füllstoffanteil der Gießmasse beträgt 62,9 Gew.%. Anschließend erfolgt die Zugabe von Peroxiden und das thermische Aushärten der Gießmasse in geeigneten Formen (Küchenspüle) wie in Beispiel 1 angegeben.

Probenstücke der Spülen werden ohne und nach erfolgter abrasiver Vorbelastung mit einem synthetischen Modellschmutz verunreinigt und unter definierten Bedingungen gereinigt und die an der Oberfläche verbleibende Restverschmutzung über eine photoelektrische Helligkeitsmessung bestimmt.

Restverschmutzung ohne abrasive Vorbelastung: 4,7 %
 Restverschmutzung mit abrasiver Vorbelastung: 5,6 %

Vergleichsbeispiel 3

Platten aus reinem PTFE (Hostaflon, Fa. Dyneon, Deutschland) werden ohne und nach erfolgter abrasiver Vorbelastung mit einem synthetischen Modellschmutz verunreinigt und unter definierten Bedingungen gereinigt und die an der Oberfläche verbleibende Restverschmutzung über eine photoelektrische Helligkeitsmessung bestimmt.

Restverschmutzung ohne abrasive Vorbelastung: 42 %
 Restverschmutzung mit abrasiver Vorbelastung: 32 %

Tabelle 1

		Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 2
Hydrophobes und/oder oleophobes Material		PTFE	-	PTFE	PTFE	PTFE	-
	Anteil	2,9 Gew.%	-	2,9 Gew.%	5,7 Gew.%	2,9 Gew.%	-
	Korngröße	12 µm		4 µm	12 µm/ 4 µm	12 µm	
Füllstoff		ACQ	ACQ	ACQ	ACQ	SIG	SIG
	Anteil	62,9 Gew.%	64,8 Gew.%	62,9 Gew.%	61,1 Gew.%	70,4 Gew.%	72,5 Gew.%
Modellschmutz							
Restverschmutzung							
Abrasive Vorbehand- lung	ohne	3,0 %	12,8 %	5,6 %	8,1 %	13,5 %	12,3%
	mit	1,2 %	7,8 %	2,5 %	4,5 %	4,8 %	8,8 %

Tabelle 2

		Vergleichs- beispiel 3	Beispiel 5	Beispiel 6
Hydrophobes und/oder oleophobes Material		PTFE	PP/PTFE 33/67	Polypropylen
Anteil		100 %	2,9 Gew. %	2,9 Gew. %
Korngröße		-	< 40 µm/ 12 µm	< 315 µm
Füllstoff		-	ACQ	ACQ
Anteil		-	62,9 Gew. %	62,9 Gew. %
Modellschmutz Restverschmutzung				
Abrasive Vorbehand- lung	ohne	42 %	4,8 %	4,7 %
	mit	32 %	4,9 %	5,6 %

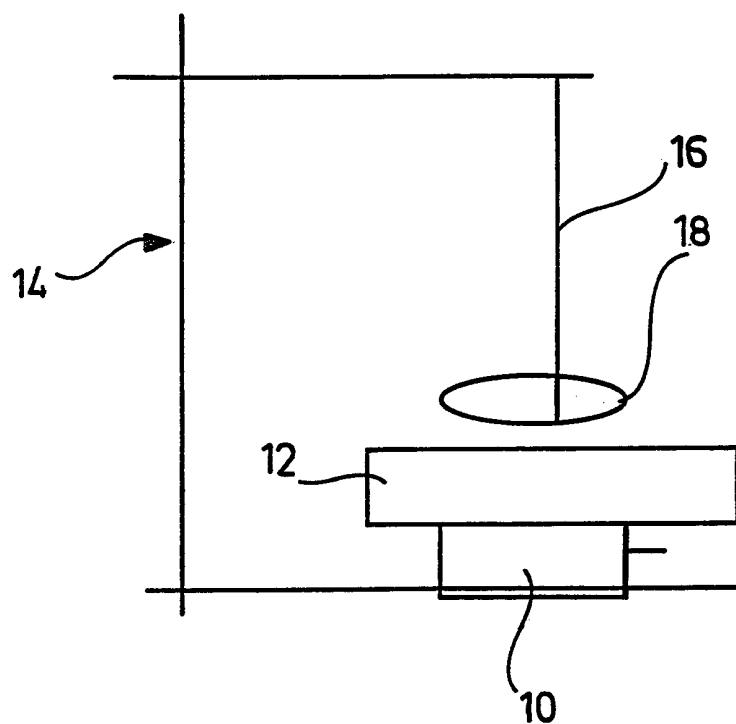
P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Aushärtbare Gießmasse zur Herstellung von Kunststoffformkörpern mit einer flüssigen monomeren Acrylatkomponente, einem Anteil eines partikelförmigen anorganischen Materials im Bereich von 45 bis 85 Gew.%, vorzugsweise 55 bis 75 Gew.% bezogen auf die Gießmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Gießmasse ferner einen Anteil eines partikelförmigen hydrophoben und/oder oleophoben Kunststoffmaterials von 0,5 Gew.% oder mehr enthält.
2. Gießmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des hydrophoben und/oder oleophoben Materials bis zu 15 Gew.% beträgt.
3. Gießmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des hydrophoben und/oder oleophoben Materials 1 bis 10 Gew.% beträgt.
4. Gießmasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des hydrophoben und/oder oleophoben Materials 2 bis 7 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 6 Gew.% beträgt.
5. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe und/oder oleophobe Material ausgewählt ist aus Polytetrafluorethylen, Fluorelastomeren auf der Basis von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisaten, Polypropylen und Polypropylen-Copolymeren oder Mischungen dieser Materialien.

6. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe und/oder oleophobe Material eine Partikel- oder Partikelagglomeratgröße von $< 500 \mu\text{m}$ aufweist, weiter bevorzugt im Mittel $\leq 50 \mu\text{m}$.
7. Kunststoffformkörper hergestellt unter Verwendung einer Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Kunststoffformkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine oberflächliche Sichtseitenschicht des Formkörpers von der Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 gebildet ist.
9. Kunststoffformkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sichtseitenschicht eine Dicke von 1 mm oder mehr aufweist.
10. Kunststoffformkörper nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe und/oder oleophobe Material in den aus der Gießmasse gebildeten Bereichen im wesentlichen homogen verteilt ist.
11. Kunststoffformkörper nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Küchenspüle oder eine Küchenarbeitsplatte ist.
12. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffformkörpers nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei zunächst in einem die flüssige, monomere Acrylatkomponente enthaltenden Sirup der Anteil des hydrophoben und/oder oleophoben Material vordispersiert wird und dann der anorganische Füllstoff der Mischung aus Sirup und hydrophobem und/oder oleophobem Material zugemischt wird, wobei die so hergestellte Gießmasse in eine Form gegeben und schließlich dort gehärtet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Sichtseitenschicht des Kunststoffformkörpers unter Verwendung einer Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt und dann unter Verwendung einer weiteren Gießmasse der Rest des Formkörpers gebildet wird.

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/08893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F265/06 C04B26/06

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 C08F C04B B29C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 756 211 A (KRIEG MANFRED ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) example 1 ---	1-4,6,7
X	US 5 719 220 A (KIRTLEY NEIL) 17 February 1998 (1998-02-17) claim 1 ---	1-4
X	US 4 396 476 A (ROEMER FREDERICK D ET AL) 2 August 1983 (1983-08-02) column 11, line 64 -column 12, line 9 ---	1-4
X	US 4 085 246 A (BUSER KENNETH RENE ET AL) 18 April 1978 (1978-04-18) column 3, line 36 -column 4, line 62 -----	1-4

☐ 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

13 February 2001

Date of mailing of the international search report

26/02/2001

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

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08893

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5756211 A	26-05-1998	DE 19521638 A EP 0748818 A	19-12-1996 18-12-1996
US 5719220 A	17-02-1998	AT 165840 T AU 691207 B AU 8064494 A CA 2175805 A CN 1141046 A CZ 9601299 A DE 69410111 D DE 69410111 T DK 726917 T EP 0726917 A ES 2116623 T WO 9512621 A NO 961818 A NZ 275136 A PL 314473 A	15-05-1998 14-05-1998 23-05-1995 11-05-1995 22-01-1997 17-07-1996 10-06-1998 24-09-1998 15-03-1999 21-08-1996 16-07-1998 11-05-1995 02-07-1996 24-11-1997 16-09-1996
US 4396476 A	02-08-1983	AR 230950 A AT 6660 T AU 533113 B AU 5514580 A BR 8000625 A CA 1173991 A DE 3066897 D DK 36780 A EP 0014515 A ES 488149 D ES 8105567 A IL 59163 A IN 151528 A JP 1745812 C JP 4020882 B JP 55149302 A PH 17248 A ZA 8000342 A	31-08-1984 15-03-1984 03-11-1983 07-08-1980 14-10-1980 04-09-1984 19-04-1984 02-08-1980 20-08-1980 16-06-1981 01-09-1981 15-05-1983 14-05-1983 25-03-1993 07-04-1992 20-11-1980 03-07-1984 28-01-1981
US 4085246 A	18-04-1978	CA 1054740 A DE 2627081 A FR 2316201 A GB 1516920 A JP 1359887 C JP 52000952 A JP 61024357 B US 4159301 A	15-05-1979 20-01-1977 28-01-1977 05-07-1978 30-01-1987 06-01-1977 10-06-1986 26-06-1979

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08893

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F265/06 C04B26/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C04B B29C

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 756 211 A (KRIEG MANFRED ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) Beispiel 1 ---	1-4, 6, 7
X	US 5 719 220 A (KIRTLEY NEIL) 17. Februar 1998 (1998-02-17) Anspruch 1 ---	1-4
X	US 4 396 476 A (ROEMER FREDERICK D ET AL) 2. August 1983 (1983-08-02) Spalte 11, Zeile 64 - Spalte 12, Zeile 9 ---	1-4
X	US 4 085 246 A (BUSER KENNETH RENE ET AL) 18. April 1978 (1978-04-18) Spalte 3, Zeile 36 - Spalte 4, Zeile 62 -----	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2001

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

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08893

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5756211 A	26-05-1998	DE 19521638 A EP 0748818 A	19-12-1996 18-12-1996
US 5719220 A	17-02-1998	AT 165840 T AU 691207 B AU 8064494 A CA 2175805 A CN 1141046 A CZ 9601299 A DE 69410111 D DE 69410111 T DK 726917 T EP 0726917 A ES 2116623 T WO 9512621 A NO 961818 A NZ 275136 A PL 314473 A	15-05-1998 14-05-1998 23-05-1995 11-05-1995 22-01-1997 17-07-1996 10-06-1998 24-09-1998 15-03-1999 21-08-1996 16-07-1998 11-05-1995 02-07-1996 24-11-1997 16-09-1996
US 4396476 A	02-08-1983	AR 230950 A AT 6660 T AU 533113 B AU 5514580 A BR 8000625 A CA 1173991 A DE 3066897 D DK 36780 A EP 0014515 A ES 488149 D ES 8105567 A IL 59163 A IN 151528 A JP 1745812 C JP 4020882 B JP 55149302 A PH 17248 A ZA 8000342 A	31-08-1984 15-03-1984 03-11-1983 07-08-1980 14-10-1980 04-09-1984 19-04-1984 02-08-1980 20-08-1980 16-06-1981 01-09-1981 15-05-1983 14-05-1983 25-03-1993 07-04-1992 20-11-1980 03-07-1984 28-01-1981
US 4085246 A	18-04-1978	CA 1054740 A DE 2627081 A FR 2316201 A GB 1516920 A JP 1359887 C JP 52000952 A JP 61024357 B US 4159301 A	15-05-1979 20-01-1977 28-01-1977 05-07-1978 30-01-1987 06-01-1977 10-06-1986 26-06-1979