

(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
10. Juni 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/063568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 5/10 (2006.01) *B29C 47/00* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C08G 69/04* (2006.01)
F16L 55/162 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/065289

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2009 (17.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102008044225.9 1. Dezember 2008 (01.12.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DOWE, Andreas** [DE/DE]; Leinenweberstr. 20, 46325 Borken (DE). **BEUTH, Reinhard** [DE/DE]; Josefstr. 51, 45772 Marl (DE). **BAUMANN, Franz-Erich** [DE/DE]; Reitacker 17, 48249 Dülmen (DE).

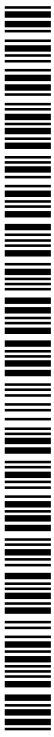
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2010/063568 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MOLDING COMPOUND OR A MOLDED PART HAVING INCREASED MELT STIFFNESS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FORMMASSE ODER EINES FORMTEILS MIT ERHÖH- TER SCHMELZESTEIFIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a polyamide molding compound. Said molding compound is condensed in the melt using a master batch containing a compound having at least two carbonate entities and a polyether amide 50% of the terminal groups of which are aminoterminal groups, the melt mixture is then extruded and is solidified to give a molding compound or a molded part. The product so obtained has an increased aminoterminal group content and therefore has an improved hydrolytic resistance.

(57) Zusammenfassung: Eine Polyamidformmasse wird mit Hilfe eines Masterbatches, das eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten sowie ein Polyetheramid enthält, dessen Endgruppen zu mindestens 50 % als Aminoendgruppen vorliegen, in der Schmelze aufkondensiert, worauf die Schmelzemischung ausgetragen und zu einer Formmasse oder einem Formteil verfestigt wird. Das erhaltene Produkt weist einen erhöhten Aminoendgruppengehalt und daraus folgend eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit auf.

Verfahren zur Herstellung einer Formmasse oder eines Formteils mit erhöhter Schmelzsteifigkeit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse aus Polyamid und Polyetheramid mit erhöhter Schmelzsteifigkeit sowie ein Verfahren zur Herstellung entsprechender Formteile.

Aus der WO 00/66650 ist ein Verfahren zur Aufkondensierung von Polyamiden bekannt, bei dem als das Molekulargewicht erhöhende Additiv eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten verwendet wird. Das Additiv reagiert mit Aminoendgruppen des Polyamids unter Kettenverknüpfung. Dabei ermöglicht die Eindosierung des Additivs in Form eines Masterbatches eine genauere Dosierung des Additivs. Entsprechende Verfahren sind aus der EP 1 512 710 A2, der EP 1 690 889 A1 und der EP 1 690 890 A1 bekannt. Es wurde gefunden, dass durch die Verwendung eines Masterbatches eine verbesserte Extrudatqualität erzielt wird. Gemäß diesem Stand der Technik umfasst das Masterbatch als Matrixmaterial bevorzugt das Polyamid, das auch aufkondensiert werden soll, oder ein damit verträgliches Polyamid. Hierbei sind als Material für das Masterbatch diejenigen Polyamide bevorzugt, deren Endgruppen überwiegend als Carbonsäuregruppen vorliegen. Beispielsweise liegen gemäß EP 1 690 889 A1 mindestens 80 %, mindestens 90 % oder mindestens 95 % der Endgruppen als Säuregruppen vor. Dies ist auch plausibel, da ein größerer Anteil an Aminoendgruppen im Polyamid dazu führen würde, dass diese bereits bei der Herstellung des Masterbatches mit dem Additiv reagieren und einen unerwünschten Molekulargewichtsaufbau ergeben, was das Einmischen des Masterbatches erheblich erschweren würde. Weil darüber hinaus ein Teil des Additivs abreagiert wäre, würde eine genaue Dosierung des Additivs in der Gesamtformulierung erschwert werden.

Die Verfahren gemäß EP 1 690 889 A1 und EP 1 690 890 A1 haben sich insbesondere bei der Herstellung oder Beschichtung von Großrohren bewährt. Bei derartigen Rohren, die z. B. als Inliner, konstruktive Schicht oder Beschichtung von Transport-, Ver- oder Entsorgungsleitungen eingesetzt werden, beispielsweise für den Transport von Fernwärme, Frischwasser, Abwasser, Gas, Ölen wie z. B. Rohöl, Kraftstoffen, Petrochemikalien, Lösungsmittel, Solen oder Laugen, liegt jedoch ein erheblicher Nachteil darin begründet, dass die über das Masterbatch

eingeschleppten Carboxylendgruppen die Hydrolysestabilität des Polyamids verringern.

Daher stellte sich die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von hydrolysestabileren Formmassen und Formteilen mit erhöhter Schmelzesteifigkeit und mit minimiertem Gehalt an Carboxylendgruppen gestattet.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse oder eines Formteils unter Aufkondensieren einer Polyamidformmasse mit 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyamid, einer Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten, das folgende Schritte enthält:

- a) Eine Polyamidformmasse auf Basis eines Polyamids und gegebenenfalls eines Polyetheramids wird bereitgestellt, wobei die Endgruppen des Polyamids zu mindestens 50 %, bevorzugt zu mindestens 60 %, besonders bevorzugt zu mindestens 70 %, insbesondere bevorzugt zu mindestens 80 % und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 90 % als Aminoendgruppen vorliegen, der Anteil an Polyamid 10 bis 99 Gew.-Teile, bevorzugt 20 bis 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 30 bis 90 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 40 bis 85 Gew.-Teile und der Anteil an Polyetheramid 0 bis 90 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 80 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 70 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 60 Gew. Teile beträgt,
 - b) eine Mischung der Polyamidformmasse und eines Masterbatches, das die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten sowie ein Polyetheramid enthält, wird hergestellt, wobei der Anteil an Polyetheramid im Masterbatch 1 bis 90 Gew.-Teile, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 15 bis 60 Gew.-Teile beträgt,
- wobei die Summe der Gew.-Teile des Polyamids von a), des Polyetheramids von a) und des Polyetheramids von b) 100 beträgt und die Endgruppen des Polyetheramids zu mindestens 50 %, bevorzugt zu mindestens 60 %, besonders bevorzugt zu mindestens 70 %, insbesondere bevorzugt zu mindestens 80 % und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 90 % als Aminoendgruppen vorliegen,
- c) die Mischung wird gegebenenfalls gelagert und/oder transportiert,
 - d) die Mischung wird unter Scherung in der Schmelze gemischt und

e) die Schmelzemischung wird ausgetragen und verfestigt.

Die resultierende Formmasse bzw. das resultierende Formteil enthalten somit 10 bis 99 Gew.-Teile Polyamid und 1 bis 90 Gew.-Teile Polyetheramid, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.-Teile Polyamid und 5 bis 80 Gew.-Teile Polyetheramid, besonders bevorzugt 30 bis 90 Gew.-Teile Polyamid und 10 bis 70 Gew.-Teile Polyetheramid und insbesondere bevorzugt 40 bis 85 Gew.-Teile Polyamid und 15 bis 60 Gew.-Teile Polyetheramid. Die Summe der Gewichtsteile von Polyamid und Polyetheramid beträgt hierbei 100. Bei mehrkomponentigen Formteilen gilt diese Zusammensetzung für die Komponente, z. B. Schicht, aus der erfindungsgemäß hergestellten Polyamid/Polyetheramid-Formmasse; andere vorhandene Komponenten, z. B. Schichten, können aus anderen Materialien bestehen.

Ein im Sinne der Erfindung geeignetes Polyamid ist auf Basis von Lactamen, Aminocarbonsäuren, Diaminen bzw. Dicarbonsäuren aufgebaut. Es kann darüber hinaus verzweigend wirkende Bausteine enthalten, die beispielsweise von Tricarbonsäuren, Triaminen oder Polyethylenimin abgeleitet sind. Geeignete Typen sind, jeweils als Homopolymer oder als Copolymer, beispielsweise PA6, PA46, PA66, PA610, PA66/6, PA6/6T, PA66/6T sowie insbesondere PA610, PA612, PA810, PA108, PA812, PA128, PA814, PA148, PA1010, PA1012, PA1212, PA613, PA614, PA1014, PA8, PA9, PA10, PA11 oder PA12.

Die Polyamidformmasse aus Schritt a) kann neben dem Polyamid als weiteren Bestandteil auch ein Polyetheramid auf der Basis von Lactamen, Aminocarbonsäuren, Diaminen, Dicarbonsäuren und Polyetherdiaminen enthalten, das vorzugsweise mit dem Polyetheramid des Masterbatches identisch ist. Hinsichtlich der Endgruppen unterliegt es den gleichen Einschränkungen wie das Polyetheramid des Masterbatches.

Bevorzugt haben die Ausgangspolyamide Molekulargewichte M_n von größer als 5000, insbesondere von größer als 8000. Hierbei werden Polyamide eingesetzt, deren Endgruppen zumindest teilweise als Aminogruppen vorliegen. Beispielsweise liegen mindestens 50 %, mindestens 60 %, mindestens 70 %, mindestens 80 % oder mindestens 90 % der Endgruppen als Aminoendgruppen vor. Die Herstellung von Polyamiden mit höherem Aminoendgruppengehalt unter Verwendung von Diaminen oder Polyaminen als Regler ist Stand der Technik. Im

vorliegenden Fall wird bei der Herstellung des Polyamids bevorzugt ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder araliphatisches Diamin mit 4 bis 44 C-Atomen als Regler eingesetzt. Geeignete Diamine sind beispielsweise Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 2.2.4- bzw. 2.4.4-Trimethylhexamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 1.4-Diaminocyclohexan, 1.4- oder 1.3-Dimethylaminocyclohexan, 4.4'-Diaminodicyclohexylmethan, 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4.4'-Diaminodicyclohexylpropan, Isophorondiamin, Metaxylylendiamin oder Paraxylylendiamin.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird bei der Herstellung des Polyamids ein Polyamin als Regler und gleichzeitig Verzweiger eingesetzt. Beispiele hierfür sind Diethylentriamin, 1.5-Diamino-3-(β -aminoethyl)pentan, Tris(2-aminoethyl)amin, N,N-Bis(2-aminoethyl)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]-ethyl]-1,2-ethandiamin, Dendrimere sowie Polyethylenimine, insbesondere verzweigte Polyethylenimine, die durch Polymerisation von Aziridinen erhältlich sind (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 – 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) und die in der Regel folgende Aminogruppenverteilung besitzen:

25 bis 46 % primäre Aminogruppen,
30 bis 45 % sekundäre Aminogruppen und
16 bis 40 % tertiäre Aminogruppen.

Die Polyamidformmasse kann in einer möglichen Ausführungsform nur aus Polyamid bestehen. Sie kann jedoch auch die üblichen Zuschlagstoffe enthalten, die bei der Herstellung von Polyamidformmassen Verwendung finden. Illustrative Beispiele hierfür sind Färbemittel, Additive, die eine Laserbeschriftbarkeit ermöglichen, Flammverzögerer und -schutzmittel, Stabilisatoren, Füllstoffe, Gleitfähigkeitsverbesserer, Formentrennmittel, Schlagzähmodifikatoren, Weichmacher, Kristallisationsbeschleuniger, Antistatika, Schmiermittel, Verarbeitungshilfsmittel sowie weitere Polymere, die mit Polyamiden üblicherweise compoundingiert werden. Um Carboxylgruppen abzufangen, die beim Alterungsprozess entstehen können, kann die Polyamidformmasse auch ein Bis- oder Oligooxazolin und/oder ein Bis-, Oligo- oder Polycarbodiimid enthalten.

Beispiele dieser Zuschlagstoffe sind wie folgt:

Färbemittel: Titandioxid, Bleiweiß, Zinkweiß, Liptone, Antimonweiß, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Kobaltschwarz, Antimonschwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurter Grün, Molybdänorange und -rot, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb, Molybdänblau, Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Siena gebrannt, Graphit oder lösliche organische Farbstoffe.

Flammverzögerer und Flammschutzmittel: Antimontrioxid, Hexabromcyclododecan, Tetrachlor- oder Tetrabrombisphenol und halogenierte Phosphate, Borate, Chlorparaffine sowie roter Phosphor, ferner Stannate, Melamincyanurat und dessen Kondensationsprodukte wie Melam, Melem, Melon, Melaminverbindungen wie Melaminpyro- und -polyphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Aluminiumhydroxid, Calciumhydroxid sowie phosphororganische Verbindungen, die keine Halogene enthalten wie beispielsweise Resorcinoldiphenylphosphat oder Phosphonsäureester.

Stabilisatoren: Metallsalze, insbesondere Kupfersalze und Molybdänsalze sowie Kupferkomplexe, Phosphite, sterisch gehinderte Phenole, sekundäre Amine, UV-Absorber und HALS-Stabilisatoren.

Füllstoffe: Glasfasern, Glaskugeln, Mahlglassfaser, Kieselgur, Talkum, Kaolin, Tone, CaF_2 , Aluminiumoxide sowie Kohlefasern.

Gleitfähigkeitsverbesserer und Schmiermittel: MoS_2 , Paraffine, Fettalkohole sowie Fettsäureamide.

Formentrennmittel und Verarbeitungshilfsstoffe: Wachse (Montanate), Montansäurewachse, Montanesterwachse, Ester von Fettsäuren und Fettalkoholen, Polysiloxane, Polyvinylalkohol, SiO_2 , Calciumsilikate sowie Perfluorpolyether.

Weichmacher: BBSA, POBO.

Schlagzähmodifikatoren: Polybutadien, EPM, EPDM, HDPE, Acrylatkautschuk, NBR, H-NBR.

Antistatika: Ruß, Carbonfasern, Graphitfibrillen, Stahlfasern, mehrwertige Alkohole, Fettsäureester, Amine, Säureamide, quarternäre Ammoniumsalze.

Weitere Polymere: ABS, Polypropylen.

Diese Zuschlagstoffe können in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen verwendet werden.

Die Formmasse enthält vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der Mischung aus Polyamid und Polyetheramid.

Polyetheramide sind beispielsweise aus der DE-A- 30 06 961 bekannt; sie enthalten als Comonomer ein Polyetherdiamin.

Beim Polyetherdiamin kann die Polyethereinheit beispielsweise auf 1.2-Ethandiol, 1.2-Propandiol, 1.3-Propandiol, 1.4-Butandiol oder 1.3-Butandiol basieren. Die Polyethereinheit kann auch gemischt aufgebaut sein, etwa mit statistischer oder blockweiser Verteilung der von den Diolen herrührenden Einheiten. Das Gewichtsmittel der Molmasse der Polyetherdiamine liegt bei 200 bis 5000 g/mol und vorzugsweise bei 400 bis 3000 g/mol; ihr Anteil am Polyetheramid beträgt bevorzugt 4 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%. Geeignete Polyetherdiamine sind durch Konversion der entsprechenden Polyetherdiole durch reduktive Aminierung oder Kupplung an Acrylnitril mit nachfolgender Hydrierung zugänglich; sie sind z. B. in Form der JEFFAMIN[®] D- oder ED-Typen oder der ELASTAMINE[®]-Typen bei der Huntsman Corp. oder in Form der Polyetheramin D-Reihe bei der BASF SE kommerziell erhältlich. In geringen Mengen kann auch ein Polyethertriamin mitverwendet werden, z. B. ein JEFFAMIN[®] T-Typ, falls ein verzweigtes Polyetheramid eingesetzt werden soll. Vorzugsweise

setzt man Polyetherdiamine ein, die pro Ethersauerstoff im Mittel mindestens 2,3 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass ein aminoendgruppenreiches Polyetheramid in der Schmelze, also bei der Herstellung des Masterbatches sowie bei den Verarbeitungsschritten gemäß d) und e) nicht oder nur in geringem Umfang mit der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten reagiert. Der Grund für die geringe Reaktivität der Aminoendgruppen des Polyetheramids ist unbekannt; möglicherweise ist sterische Hinderung die Ursache.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten in einem Mengenverhältnis von 0,005 bis 10 Gew.-% eingesetzt, berechnet im Verhältnis zum eingesetzten Polyamid. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 3 Gew.-%. Der Begriff „Carbonat“ bedeutet hier Ester der Kohlensäure insbesondere mit Phenolen oder Alkoholen.

Die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten kann niedermolekular, oligomer oder polymer sein. Sie kann vollständig aus Carbonateinheiten bestehen oder sie kann noch weitere Einheiten aufweisen. Diese sind vorzugsweise Oligo- oder Polyamid-, -ester-, -ether-, -ether-esteramid- oder -etheramideinheiten. Solche Verbindungen können durch bekannte Oligo- oder Polymerisationsverfahren bzw. durch polymeranaloge Umsetzungen hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten um ein Polycarbonat, beispielsweise auf Basis von Bisphenol A, bzw. um ein Blockcopolymeres, das einen derartigen Polycarbonatblock enthält.

Geeignete Verbindungen mit mindestens zwei Carbonateinheiten sind in der WO 00/66650, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, ausführlich beschrieben.

Die Konzentration der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten im Masterbatch beträgt vorzugsweise 0,15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,3 bis 15 Gew.-%. Die Herstellung eines solchen Masterbatches erfolgt in der üblichen, dem Fachmann bekannten Weise, insbesondere durch Mischen in der Schmelze.

Bevorzugt mischt man bei der Verarbeitung die aufzukondensierende Polyamidformmasse als Granulat mit dem Granulat des Masterbatches. Es kann aber auch eine Granulatmischung der fertig compoundierten Polyamidformmasse mit dem Masterbatch hergestellt, anschließend transportiert oder gelagert und danach verarbeitet werden. Entsprechend kann natürlich auch mit Pulvermischungen verfahren werden. Entscheidend ist, dass die Mischung erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen wird. Eine gründliche Vermischung der Schmelze bei der Verarbeitung ist empfehlenswert. Das Masterbatch kann genauso gut jedoch auch als Schmelzestrom mit Hilfe eines beigestellten Extruders in die Schmelze der zu verarbeitenden Polyamidformmasse zudosiert und dann gründlich eingemischt werden.

Die Erfindung ist anwendbar bei Polyamiden, die herstellungsbedingt mindestens 5 ppm Phosphor in Form einer sauren Verbindung enthalten. In diesem Fall wird der Polyamidformmasse vor der Compoundierung oder bei der Compoundierung 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyamid, eines Salzes einer schwachen Säure zugegeben. Geeignete Salze sind in der DE-A-103 37 707 offenbart, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die Erfindung ist jedoch genauso gut anwendbar bei Polyamiden, die herstellungsbedingt weniger als 5 ppm Phosphor oder gar keinen Phosphor in Form einer sauren Verbindung enthalten. In diesem Fall kann zwar, muss aber nicht ein entsprechendes Salz einer schwachen Säure zugegeben werden.

Die durch Umsetzung der Polyamidformmasse mit dem Masterbatch erhaltene Schmelzemischung wird ausgetragen und verfestigt. Dies kann beispielsweise auf folgende Weisen geschehen:

- Die Schmelze wird als Strang ausgetragen, beispielsweise durch ein Wasserbad abgekühlt und der Strang anschließend granuliert. Die erhaltene Formmasse kann anschließend zu Formteilen weiterverarbeitet werden.
- Die Schmelze wird als Profil extrudiert, beispielsweise als Rohr.

- Die Schmelze wird zu einem Schlauch ausgeformt, welcher zur Beschichtung auf ein Rohr aufgebracht wird.
- Die Schmelze wird als Folie oder Platte extrudiert; diese können anschließend gegebenenfalls monoaxial oder biaxial gestreckt und/oder um ein Formstück gewickelt werden. Die Folie oder Platte kann auch vor der Weiterverarbeitung tiefgezogen werden.
- Die Schmelze wird zu Vorformlingen extrudiert, die anschließend in einem Blasformverfahren verformt werden.
- Die Schmelze wird in einem Spritzgießprozess zu einem Formteil verarbeitet.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formteile sind in einer Ausführungsform Hohlkörper oder Hohlprofile, insbesondere mit großen Durchmessern, beispielsweise Liner, Gasleitungsrohre, Schichten von Offshore-Leitungen, Subsea-Leitungen oder Versorgungsleitungen, Raffinerieleitungen, Hydraulikleitungen, Chemikalienleitungen, Kabelkanäle, Tankstellenversorgungsleitungen, Belüftungsleitungen, Luftansaugrohre, Tankeinfüllstutzen, Vorratsbehälter und Kraftstofftanks. Derartige Formteile sind herstellbar beispielsweise durch Extrusion, Coextrusion oder Blasformen einschließlich Saugblasformen, 3-D-Blasformen, Schlaucheinlege- und Schlauchmanipulationsverfahren. Diese Verfahren sind Stand der Technik.

Die Wandung dieser Hohlkörper oder Hohlprofile kann hierbei entweder einschichtig sein und in diesem Fall vollständig aus der anspruchsgemäß verwendeten Formmasse bestehen, sie kann aber auch mehrschichtig sein, wobei die erfindungsgemäß verwendete Formmasse die Außenschicht, die Innenschicht und/oder die Mittelschicht bilden kann. Die Wandung kann aus einer Vielzahl von Schichten bestehen; die Anzahl der Schichten richtet sich nach dem Anwendungszweck. Die andere Schicht bzw. die anderen Schichten bestehen aus Formmassen auf Basis anderer Polymerer, beispielsweise von Polyethylen, Polypropylen, Fluorpolymeren, oder aus Metall, beispielsweise Stahl. Beispielsweise sind die für Offshore-Leitungen verwendeten flexiblen Leitungen mehrschichtig aufgebaut; sie bestehen in der Regel aus einer Stahlstruktur, die mindestens eine Polymerschicht und in der Regel mindestens zwei Polymerschichten enthält. Der innere Aufbau solcher Schläuche ist beispielsweise in der

WO2006/097678 beschrieben. Die Polymerschichten übernehmen dabei zum einen die Funktion des Abdichtens des Rohres, so dass das transportierte Fluid nicht austreten kann, zum anderen, wenn die Schicht außen liegt, die Funktion des Schutzes der Stahlschichten gegen das umliegende Meerwasser. Die gegen das transportierte Fluid abdichtende Polymerschicht ist in einer Ausführungsform auf einer innen liegenden Karkasse extrudiert. Diese Polymerschicht, häufig auch Barrierschicht genannt, kann, wie oben beschrieben, wiederum aus mehreren Polymerschichten bestehen.

Durch den Einsatz von Polyetheramid im Masterbatch kann vorteilhafterweise die Flexibilität der Formmasse so erhöht werden, dass gegebenenfalls eine weitere Weichmachung durch externe Weichmacher entfallen kann. Dies hat den Vorteil, dass auch bei Kontakt mit stark extrahierenden Medien, wie z. B. überkritischem Kohlendioxid, die Materialeigenschaften konstant bleiben.

Im Folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden. Im Beispiel werden folgende Materialien eingesetzt:

PA12: 56 mÄq/kg NH₂-Gruppen und 16 mÄq/kg COOH-Gruppen; Viskositätszahl gemäß EN ISO 307, gemessen als 0,5-gewichtsprozentige Lösung in m-Kresol bei 25 °C : 220 ml/g. Das Granulat enthält 0,1 Gew.-% Ceasit[®] PC, bezogen auf die Gesamtmenge.

PEA: Polyetheramid, hergestellt aus folgenden Komponenten:
47,452 kg Laurinlactam
4,781 kg Dodecandisäure
42,767 kg Elastamine[®] RP-2005
0,095 kg Hypophosphorige Säure (als 50%ige wässrige Lösung)

Das Produkt wies folgende Parameter auf:

26 mÄq/kg NH₂-Gruppen

11 mÄq/kg COOH-Gruppen

Viskositätszahl gemäß EN ISO 307 : 200 ml/g.

Brüggolen[®] M1251: Mischung aus einem niederviskosen Polycarbonat und einem säureterminierten PA6.

Ceasit[®] PC: Calciumstearat.

Herstellung des Masterbatches:

Auf einem Zweischnellenextruder vom Typ Werner & Pfleiderer ZSK 30 wurden bei 240 °C folgende Materialien in der Schmelze gemischt, extrudiert und granuliert:

96,9 Gew.-Teile PEA,

3,0 Gew.-Teile Brüggolen[®] M1251 und

0,1 Gew.-Teile Ceasit[®] PC.

Das Produkt wies eine Viskositätszahl gemäß EN ISO 307 von 223 ml/g auf. Es fand also kein nennenswerter Aufbau des Molekulargewichts statt.

Herstellung eines Rohres:

Auf einem 50er Reifenhäuser Einschnellenextruder mit Dreizonenschnecke und $L = 25D$ wurde eine Granulatmischung von 75 Gew.-Teilen PA12 und 25 Gew.-Teilen des Masterbatches bei 250 °C verarbeitet und als Rohr mit einer Wandstärke von 2,9 mm und einem Außendurchmesser von 32 mm extrudiert.

Das Material des Rohres wies eine Viskositätszahl gemäß EN ISO 307 von 275 ml/g auf.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Formmasse oder eines Formteils unter Aufkondensierung einer Polyamidformmasse mit 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyamid, einer Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten, das folgende Schritte enthält:
 - a) Eine Formmasse auf Basis eines Polyamids wird bereitgestellt, wobei die Endgruppen des Polyamids zu mindestens 50 % als Aminoendgruppen vorliegen und der Anteil an Polyamid 10 bis 99 Gew.-Teile beträgt,
 - b) eine Mischung der Polyamidformmasse und eines Masterbatches, das die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten enthält sowie ein Polyetheramid, wird hergestellt, wobei der Anteil an Polyetheramid im Masterbatch 1 bis 90 Gew.-Teile beträgt, wobei die Summe der Gew.-Teile des Polyamids und des Polyetheramids 100 beträgt und die Endgruppen des Polyetheramids zu mindestens 50 % als Aminoendgruppen vorliegen,
 - c) die Mischung wird gegebenenfalls gelagert und/oder transportiert,
 - d) die Mischung wird unter Scherung in der Schmelze gemischt und
 - e) die Schmelzemischung wird ausgetragen und verfestigt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse auf Basis eines Polyamids zusätzlich 0,1 bis 90 Gew.-Teile Polyetheramid enthält, wobei die Summe der Gew.-Teile des Polyamids von a), des Polyetheramids von a) und des Polyetheramids von b) 100 beträgt und die Endgruppen des Polyetheramids zu mindestens 50 % als Aminoendgruppen vorliegen.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die resultierende Formmasse bzw. das resultierende Formteil 10 bis 99 Gew.-Teile Polyamid und 1 bis 90 Gew.-Teile Polyetheramid enthält, wobei die Summe der Gewichtsteile von Polyamid und Polyetheramid 100 beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2,

- dadurch gekennzeichnet,
dass bei mehrkomponentigen Formteilen die Komponente, die aus der gemäß einem der Ansprüche 1 und 2 hergestellten Formmasse besteht, 10 bis 99 Gew.-Teile Polyamid und 1 bis 90 Gew.-Teile Polyetheramid enthält, wobei die Summe der Gewichtsteile von Polyamid und Polyetheramid 100 beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die resultierende Formmasse bzw. das resultierende Formteil mindestens 50 Gew.-% der Mischung aus Polyamid und Polyetheramid enthält.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das im Polyetheramid als Comonomer enthaltene Polyetherdiamin ein Gewichtsmittel der Molmasse von 200 bis 5000 g/mol besitzt und sein Anteil am Polyetheramid 4 bis 60 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Konzentration der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten im Masterbatch 0,15 bis 50 Gew.-% beträgt.
8. Formmasse, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Formteil, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
10. Formteil gemäß Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass es ein Profil, eine Platte oder eine Folie ist.
11. Formteil gemäß einem der Ansprüche 9 und 10,
dadurch gekennzeichnet,

dass es ein Liner, ein Gasleitungsrohr, eine Schicht einer Offshore-Leitung, einer Subsea-Leitung oder einer Versorgungsleitung, eine Raffinerieleitung, eine Hydraulikleitung, eine Chemikalienleitung, ein Kabelkanal, eine Tankstellenversorgungsleitung, eine Belüftungsleitung, ein Luftansaugrohr, ein Tankeinfüllstutzen, ein Vorratsbehälter oder ein Kraftstofftank ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/065289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08J5/10 C08K5/098 F16L55/162 B29C47/00 C08G69/04
 C08L77/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08J C08K F16L B29C C08G C08L

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, 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.
A	DE 10 2006 038108 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 21 February 2008 (2008-02-21) paragraph [0001] - paragraph [0059]; claims 1-7; examples -----	1-11
A	EP 1 690 889 A1 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 16 August 2006 (2006-08-16) paragraph [0001] - paragraph [0037]; claims 1-7; examples -----	1-11
A	EP 1 512 710 A2 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 9 March 2005 (2005-03-09) paragraph [0001] - paragraph [0032]; claims 1-12; examples ----- -/--	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 23 April 2010	Date of mailing of the international search report 04/05/2010
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/065289

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 7 005 481 B1 (LEHMANN DIETER [DE] ET AL) 28 February 2006 (2006-02-28) column 1, line 4 - column 11, line 60; claims 1-18; examples -----	1-11
A	EP 1 690 890 A1 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 16 August 2006 (2006-08-16) paragraph [0001] - paragraph [0032]; claims 1-14; examples -----	1-11
A	EP 1 741 540 A1 (DEGUSSA [DE]) 10 January 2007 (2007-01-10) paragraph [0001] - paragraph [0042]; claims 1-7; examples -----	1-11
A,P	DE 10 2008 001678 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 23 April 2009 (2009-04-23) paragraph [0001] - paragraph [0060]; claims 1-8; examples -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/065289

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102006038108 A1	21-02-2008	AT 453675 T	15-01-2010
		CN 101501103 A	05-08-2009
		EP 2052010 A1	29-04-2009
		WO 2008019946 A1	21-02-2008
		JP 2010500519 T	07-01-2010
		US 2010009106 A1	14-01-2010
EP 1690889 A1	16-08-2006	AT 402214 T	15-08-2008
		BR PI0600531 A	03-10-2006
		CN 1861684 A	15-11-2006
		DE 102005007035 A1	17-08-2006
		JP 2006225660 A	31-08-2006
		KR 20060092120 A	22-08-2006
		US 2006182916 A1	17-08-2006
EP 1512710 A2	09-03-2005	AT 384090 T	15-02-2008
		CA 2477487 A1	16-02-2005
		CN 1590460 A	09-03-2005
		DE 10337707 A1	07-04-2005
		JP 2005060705 A	10-03-2005
		KR 20050019057 A	28-02-2005
		US 2005038201 A1	17-02-2005
US 7005481 B1	28-02-2006	AT 234884 T	15-04-2003
		AU 4913800 A	17-11-2000
		CA 2372986 A1	09-11-2000
		CN 1354766 A	19-06-2002
		CZ 20013906 A3	12-06-2002
		DE 19920336 A1	16-11-2000
		DK 1189970 T3	05-05-2003
		WO 0066650 A2	09-11-2000
		EP 1189970 A2	27-03-2002
		ES 2193080 T3	01-11-2003
		HU 0201912 A2	28-09-2002
		JP 3453363 B2	06-10-2003
		JP 2002543257 T	17-12-2002
		PL 351688 A1	02-06-2003
		PT 1189970 E	29-08-2003
		RU 2222551 C2	27-01-2004
EP 1690890 A1	16-08-2006	AT 386771 T	15-03-2008
		BR PI0600419 A	03-10-2006
		CN 1837287 A	27-09-2006
		DE 102005007034 A1	17-08-2006
		JP 2006225659 A	31-08-2006
		KR 20060092123 A	22-08-2006
EP 1690890 A1		US 2006183869 A1	17-08-2006
EP 1741540 A1	10-01-2007	BR PI0602498 A	06-03-2007
		CN 1900163 A	24-01-2007
		DE 102005031491 A1	11-01-2007
		JP 2007016234 A	25-01-2007
		KR 20070004440 A	09-01-2007
		US 2007036998 A1	15-02-2007
DE 102008001678 A1	23-04-2009	AR 068906 A1	16-12-2009
		CN 101413618 A	22-04-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/065289

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<p style="text-align: center;">WO 2009050031 A1 23-04-2009</p> <hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/065289

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08J5/10 C08K5/098 F16L55/162 B29C47/00 C08G69/04	C08L77/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08J C08K F16L B29C C08G C08L		
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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2006 038108 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 21. Februar 2008 (2008-02-21) Absatz [0001] - Absatz [0059]; Ansprüche 1-7; Beispiele	1-11
A	EP 1 690 889 A1 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 16. August 2006 (2006-08-16) Absatz [0001] - Absatz [0037]; Ansprüche 1-7; Beispiele	1-11
A	EP 1 512 710 A2 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 9. März 2005 (2005-03-09) Absatz [0001] - Absatz [0032]; Ansprüche 1-12; Beispiele	1-11
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. April 2010		04/05/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/065289

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 7 005 481 B1 (LEHMANN DIETER [DE] ET AL) 28. Februar 2006 (2006-02-28) Spalte 1, Zeile 4 - Spalte 11, Zeile 60; Ansprüche 1-18; Beispiele -----	1-11
A	EP 1 690 890 A1 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 16. August 2006 (2006-08-16) Absatz [0001] - Absatz [0032]; Ansprüche 1-14; Beispiele -----	1-11
A	EP 1 741 540 A1 (DEGUSSA [DE]) 10. Januar 2007 (2007-01-10) Absatz [0001] - Absatz [0042]; Ansprüche 1-7; Beispiele -----	1-11
A,P	DE 10 2008 001678 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 23. April 2009 (2009-04-23) Absatz [0001] - Absatz [0060]; Ansprüche 1-8; Beispiele -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/065289

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102006038108 A1	21-02-2008	AT 453675 T	15-01-2010
		CN 101501103 A	05-08-2009
		EP 2052010 A1	29-04-2009
		WO 2008019946 A1	21-02-2008
		JP 2010500519 T	07-01-2010
		US 2010009106 A1	14-01-2010
EP 1690889 A1	16-08-2006	AT 402214 T	15-08-2008
		BR PI0600531 A	03-10-2006
		CN 1861684 A	15-11-2006
		DE 102005007035 A1	17-08-2006
		JP 2006225660 A	31-08-2006
		KR 20060092120 A	22-08-2006
		US 2006182916 A1	17-08-2006
EP 1512710 A2	09-03-2005	AT 384090 T	15-02-2008
		CA 2477487 A1	16-02-2005
		CN 1590460 A	09-03-2005
		DE 10337707 A1	07-04-2005
		JP 2005060705 A	10-03-2005
		KR 20050019057 A	28-02-2005
		US 2005038201 A1	17-02-2005
US 7005481 B1	28-02-2006	AT 234884 T	15-04-2003
		AU 4913800 A	17-11-2000
		CA 2372986 A1	09-11-2000
		CN 1354766 A	19-06-2002
		CZ 20013906 A3	12-06-2002
		DE 19920336 A1	16-11-2000
		DK 1189970 T3	05-05-2003
		WO 0066650 A2	09-11-2000
		EP 1189970 A2	27-03-2002
		ES 2193080 T3	01-11-2003
		HU 0201912 A2	28-09-2002
		JP 3453363 B2	06-10-2003
		JP 2002543257 T	17-12-2002
		PL 351688 A1	02-06-2003
		PT 1189970 E	29-08-2003
		RU 2222551 C2	27-01-2004
EP 1690890 A1	16-08-2006	AT 386771 T	15-03-2008
		BR PI0600419 A	03-10-2006
		CN 1837287 A	27-09-2006
		DE 102005007034 A1	17-08-2006
		JP 2006225659 A	31-08-2006
		KR 20060092123 A	22-08-2006
EP 1690890 A1		US 2006183869 A1	17-08-2006
EP 1741540 A1	10-01-2007	BR PI0602498 A	06-03-2007
		CN 1900163 A	24-01-2007
		DE 102005031491 A1	11-01-2007
		JP 2007016234 A	25-01-2007
		KR 20070004440 A	09-01-2007
		US 2007036998 A1	15-02-2007
DE 102008001678 A1	23-04-2009	AR 068906 A1	16-12-2009
		CN 101413618 A	22-04-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/065289

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009050031 A1 23-04-2009			