



(11) **EP 2 499 932 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.09.2012 Patentblatt 2012/38

(51) Int Cl.:
A45D 40/20 (2006.01) B43K 19/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11002218.3**

(22) Anmeldetag: **17.03.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

- **Treutlein, Roland**
92712 Pirk (DE)
- **Presenz, Ulrich**
7014 Trin (CH)
- **Pflegghar, Mark**
7013 Domat/Ems (CH)

(71) Anmelder: **EMS-Patent AG**
7013 Domat/Ems (CH)

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner GbR**
Patent- und Rechtsanwälte
Theresienhöhe 13
80339 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Caviezel, Heinz**
7425 Masein (CH)

(54) **Hülsenkörper**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hülsenkörper (1) aus einem thermoplastischen Kunststoff, insbesondere für Kosmetikstifte oder Schreibstifte, dessen Hohlraum H von einem mindestens dreischaligen Aufbau A, Z, I umschlossen ist, wobei er 1 bis 10 äußere Schalen

A, eine Zwischenschale Z und 1 bis 10 innere Schalen I aufweist, wobei die Zwischenschale Z Polyamidschaum und mindestens eine der anderen Schalen A, I Polyamid enthält und/oder daraus besteht.

EP 2 499 932 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Hülsekörper aus einem thermoplastischen Kunststoff mit einem Schalen-
aufbau, wobei mindestens drei Schalen vorgesehen sind
und eine, eine Zwischenschale bildende Schale Poly-
amidschaum und mindestens eine andere Schale Poly-
amid enthält und/oder daraus besteht. Die Erfindung be-
trifft weiterhin die Verwendung eines derartigen Hülse-
körpers, insbesondere für Kosmetikstifte, Schreibstifte
und industrielle Anwendungen.

[0002] Hülsekörper für Kosmetikstifte und Schreib-
stifte bzw. Kosmetikstifte und Schreibstifte, die eine Um-
mantelung aus Kunststoff aufweisen, sind im Stand der
Technik bekannt.

[0003] So ist z.B. in dem britischen Patent 1 538 188
beschrieben, dass die für die Kosmetikstifte verwendete
Mine aus einer kosmetischen Masse in den Hülsekörper
des Stiftes eingegossen wird. Darüber hinaus beschreibt
das deutsche Patent 40 05 894 ein Verfahren und Kos-
metikstifte mit einer relativ dünnen Mine sowie einen
spitzbaren Hülsekörper aus Kunststoff unter Verwen-
dung axial beweglicher Gießnadeln. Bekannt sind ferner
auch Verfahren zur Herstellung von Hülsekörpern für
Kosmetikstifte mittels Spritzguss, wobei diese Hülsen mit
einer durch Erhitzen verflüssigten Kosmetikmasse befüllt
werden können. Hierzu genannt seien beispielsweise die
US-Patente 4,413,921 und 5,957,607.

[0004] Als Kunststoff wird dabei bisher im Stand der
Technik bevorzugt geschäumtes PVC eingesetzt.

[0005] Nachteilig ist bei Hülsekörpern bzw. bei Kos-
metikstiften, die einen geschäumten PVC-Mantel aufwei-
sen, dass die Barriereigenschaften gegenüber dem Lö-
sungsmittel der Mine, meist Isododecan, nur ungenü-
gend sind. Weiterhin ist beim Stand der Technik zu kri-
tisieren, dass bei der Herstellung derartiger Stifte nur eine
geringe Produktionsgeschwindigkeit realisierbar ist.
Nachteilig ist auch, dass bei Verwendung von PVC als
Umhüllungsmaterial keine Chlorfreiheit garantiert wer-
den kann und dass die Haptik der Stifte verbesserungs-
würdig ist.

[0006] Ausgehend hiervon ist es deshalb die Aufgabe
der vorliegenden Erfindung, einen Hülsekörper aus einem
thermoplastischen Kunststoff, insbesondere für
Kosmetikstifte oder Schreibstifte, anzugeben, der neben
der Chlorfreiheit und einer ausgezeichneten Haptik auch
gute Barriereigenschaft gegenüber den Lösungsmitteln
der Mine aufweist. Gleichzeitig sollen diese Hülsekörper
mit einer hohen Produktionsgeschwindigkeit herstell-
bar sein, um die Produktionskosten zu senken.

[0007] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnen-
den Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Die Unter-
ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

[0008] Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen,
dass der Hülsekörper mindestens eine bis maximal
zehn äußere Schalen eine Zwischenschale und minde-
stens eine bis höchstens zehn innere Schalen aufweist,
wobei die Zwischenschale Polyamidschaum und minde-

stens eine der anderen Schalen Polyamid enthält und/
oder daraus besteht.

[0009] Der erfindungsgemäß vorgeschlagene Lagen-
aufbau weist zahlreiche Vorteile auf. So ist es möglich,
den Hülsekörper mittels eines Coextrusionsverfahrens
in einem Arbeitsgang herzustellen, wobei die Erfinder
zeigen konnten, dass damit gegenüber dem Stand der
Technik deutlich erhöhte Produktionsgeschwindigkeiten
erreicht werden konnten. Weiter ist hervorzuheben, dass
durch den Schalen-
aufbau auch eine gezielte Beeinflussung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften erreicht werden kann. So können ausgezeichnete Barriereigenschaften durch gezielte Beeinflussung des Schalenmaterials hergestellt werden und weiterhin kann durch das Vorsehen einer spezifisch ausgewählten Außenschale auch die Haptik der herzustellenden Hülsekörper gezielt gesteuert werden. Die Verwendung von Polyamid als Schalenmaterial hat den weiteren Vorteil, dass damit eine Chlorfreiheit garantiert werden kann und dass es möglich ist, durch Zusatz z.B. von ausgewählten Additiven auch die mechanischen Eigenschaften und die Spitzbarkeit zu verbessern.

[0010] Wesentliches Element der vorliegenden Erfindung ist, dass die Zwischenschale aus Polyamidschaum gebildet ist. Diese Zwischenschale aus Polyamidschaum weist dann bevorzugterweise eine größere Schichtdicke auf als die Schichtdicke der anderen Schalen, d.h. der innenliegenden Schalen, die den Hohlraum umschließen und derjenigen Schalen, die nach außen gerichtet sind. Die Zwischenschale Z weist bevorzugt eine Schichtdicke von 1000 bis 3000 μm , bevorzugt von 1100 bis 2500 μm , besonders bevorzugt von 1200 bis 2100 μm und ganz besonders bevorzugt von 1300 bis 1800 μm auf.

[0011] Die Schalen, die Polyamid enthalten, weisen hingegen eine Schichtdicke von 50 bis 600 μm , bevorzugt von 80 bis 500 μm , besonders bevorzugt von 100 bis 400 μm und ganz besonders bevorzugt von 150 bis 300 μm auf.

[0012] Ein wie vorstehend beschriebener erfindungsgemäßer Hülsekörper weist ausgezeichnete Maximalkräfte im Biegetest auf, die bevorzugt im Bereich von 85 bis 250 N, weiter bevorzugt 90 bis 180 N und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 170 N liegen.

[0013] Von der stofflichen Seite her ist der Hülsekörper so aufgebaut, dass der Polyamidschaum, der die Zwischenlage bildet, aus einem amorphen Polyamid und/oder einem teilkristallinen Polyamid und einem Polyamidelastomer und/oder modifizierten Polyolefinelastomer aufgebaut ist. Der Polyamidschaum ist dabei bevorzugt aus einem amorphen oder teilkristallinen Polyamid sowie einem Polyamidelastomer und/oder einem modifizierten Polyolefinelastomer aufgebaut. Wie im Stand der Technik bekannt, enthält der Polyamidschaum an und für sich gebräuchliche Treibmittel. Beispiele für Treibmittel sind Hydrogencarbonate, Hydrogencitrate, Azodicarbonamide, Zitronensäure, Hydrazide, Semicarbazide, Borhydride und Mischungen davon. Die Treibmittel werden meist durch Zusatz von Streckmitteln, wie

Stärke oder Calciumcarbonat, verdünnt, so dass 20 bis 50 Gew.-%-ige Mischungen zum Einsatz kommen. Als Treibmittel bevorzugt sind Hydrogencarbonate, Hydrogencitrate, Azodicarbonamide, Zitronensäure und Mischungen davon. Als Treibmittel besonders bevorzugt sind Mischungen aus Natriumhydrogencarbonat, Zitronensäure und Calciumcarbonat.

[0014] Von der mengenmäßigen Zusammensetzung ist bevorzugt, wenn der Polyamidschaum 50 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% Polyamid, und 20 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-%, eines Polyamidelastomers und/oder modifizierten Polyolefinelastomers enthält. An Treibmittelmischungen mit einem Gehalt an Treibmittel von 30 bis 35 Gew.-% sind gewöhnlicherweise 0,4 bis 0,75 Gew.-%, bevorzugt 0,45 bis 0,65 Gew.-% enthalten.

[0015] Bei den amorphen Polyamiden für den Polyamidschaum sind diejenigen bevorzugt, die eine Glasübergangstemperatur des amorphen Polyamids von 90 bis 210 °C, bevorzugt 100 bis 180 °C, besonders bevorzugt 100 bis 170 °C aufweisen. Beispiele hierfür sind PA 6I, PA 6I/6T, PA 6I/66/69, PA 6-3-T, PA MACM12 und PA MACMI/12.

[0016] Die relative Viskosität der amorphen Polyamide, gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyamid in 100 ml Lösungsmittel in m-Kresol bei 20 °C beträgt 1,50 bis 1,85, bevorzugt 1,55 bis 1,80, besonders bevorzugt 1,55 bis 1,75.

[0017] Der Anteil der Isophthalsäure im Polyamid PA 6I/6T beträgt 90 bis 57 Mol-%, bevorzugt 85 bis 60 Mol-%, besonders bevorzugt 75 bis 60 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 72 bis 63 Mol-%, wobei die Summe der beiden Dicarbonsäuren 100 Mol-% ergibt.

[0018] Der Anteil der Isophthalsäure im Polyamid PA 6I/66/69 beträgt 50 bis 80 Mol-%, bevorzugt 60 bis 80 Mol-%, besonders bevorzugt 65 bis 75 Mol-%, wobei die Summe der drei Dicarbonsäuren 100 Mol-% ergibt. Das Molverhältnis von Adipinsäure:Sebazinsäure im Polyamid PA 6I/66/69 beträgt 1:2 bis 2:1, bevorzugt 1:1,5 bis 1,5:1, besonders bevorzugt 1:1.

[0019] Der Schmelzpunkt der teilkristallinen Polyamide des Polyamidschaums liegt bevorzugt im Bereich von 120 bis 295 °C, weiter bevorzugt bei 150 bis 280 °C, besonders bevorzugt bei 170 bis 270 °C, ganz besonders bevorzugt bei 190 bis 255 °C. Beispiele für besonders geeignete teilkristalline Polyamide sind PA MXD6, PA MXD6/MXD1, PA MXD6/66/610, PACM12, PA 6 und PA 6/66.

[0020] Die relative Viskosität der teilkristallinen Polyamide enthaltend MXD oder PACM, gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyamid in 100 ml Lösungsmittel in m-Kresol bei 20 °C beträgt 1,40 bis 1,90, bevorzugt 1,50 bis 1,80, besonders bevorzugt 1,55 bis 1,75.

[0021] Die relative Viskosität der teilkristallinen Polyamide PA 6 bzw. PA 6/66, gemessen an Lösungen von 1,0 g Polyamid in 100 ml Lösungsmittel in 96 %-iger

Schwefelsäure bei 20 °C beträgt 3,40 bis 6,0, bevorzugt 3,7 bis 5,70, besonders bevorzugt 4,0 bis 5,50.

[0022] Der Anteil der Isophthalsäure im Polyamid PA MXD6/MXD1 beträgt 2 bis 15 Mol-%, bevorzugt 2 bis 12 Mol-%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Mol-%, wobei die Summe der beiden Dicarbonsäuren 100 Mol-% ergibt.

[0023] Der Anteil an Meta-Xylylendiamin (MXD) im Polyamid PA MXD6/66/610 beträgt 40 bis 90 Mol-%, bevorzugt 50 bis 85 Mol-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 70 bis 80 Mol-%, wobei die Summe der beiden Diamine 100 Mol-% ergibt.

[0024] Bei den Polyamidelastomeren für den Polyamidschaum sind Polyetheramide, Polyesteretheramide und/oder Polyesteramide bevorzugt. Die Polyolefinelastomere sind bevorzugt ausgewählt aus säuremodifizierten Copolyolefinen-Elastomeren und säuremodifizierten Blends mehrerer Copolyolefinelastomere.

[0025] Unter einem säuremodifizierten Blend mehrerer Copolyolefin-Elastomere ist eine Mischung aus den Komponenten Ethylen-Propylen-Copolymer, Ethylen-But-1-en-Copolymer, Propylen-But-1-en-Copolymer, Polyethylen und/oder Polypropylen zu verstehen. Die Mischung wird in der Schmelze homogenisiert, dabei erfolgt auch die Säuremodifikation durch Pfropfung, so dass der Modifizierungsgrad 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 1,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Mischung.

[0026] Wird die Mischung der Copolyolefin-Elastomere als Dryblend, also ohne Homogenisierung in der Schmelze, verwendet, so ist zumindest ein Teil der Komponenten bereits säuremodifiziert, z.B. in einem solchen Maße, dass der Modifizierungsgrad des gesamten Dryblends 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 1,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gew.-%, beträgt. Gegebenenfalls kann ein solches Dryblend zusätzlich noch in der Schmelze homogenisiert werden.

[0027] Weiter ist bevorzugt, dass das mindestens eine säuremodifizierte Copolyolefin-Elastomer oder das mindestens eine säuremodifizierte Blend mehrerer Copolyolefin-Elastomeren aus monomeren Einheiten zusammengesetzt ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylen d), Propylen e) und But-1-en f), wobei bevorzugt die zuvor genannten Monomere in folgenden molaren Anteilen verwendet werden:

d) Ethylen: 65-90 mol-%, bevorzugt 65-87 mol-%, besonders bevorzugt 71-84 mol-%,

e) Propylen: 8-33 mol-%, bevorzugt 10-25 mol-%, besonders bevorzugt 12-20 mol-%, sowie

f) But-1-en: 2-25 mol-%, bevorzugt 3-20 mol-%, besonders bevorzugt 4-15 mol-%, ganz besonders bevorzugt 4-9 mol-%,

[0028] und wobei sich die Komponenten d), bis f) zu 100 mol-% addieren.

[0029] Gemäß dieser Ausführungsform kann somit vorgesehen sein, dass das Copolyolefin-Elastomer die genannten Monomere d) bis f) in den angegebenen be-

vorzugten molaren Anteilen enthält, jedoch ist ebenso die Möglichkeit umfasst, dass mehrere Copolyolefin-Elastomere gemischt werden, die jeweils zwei der Monomere d) bis f), d. h. d) und e), d) und f) oder e) und f), enthalten, so dass in der Mischung die Monomere d) bis f) in den bevorzugten molaren Anteilen vorliegen. Besonders bevorzugt besteht die Mischung aus einem Copolyolefin-Elastomer der Monomere d) und e) und einem Copolyolefin-Elastomer der Monomere d) und f), so dass in der Mischung die Monomere d) bis f) in den bevorzugten molaren Anteilen vorliegen.

[0030] Weiter ist es vorteilhaft, dass die Säuremodifikation des Copolyolefin-Elastomeren oder des Blends mehrerer Copolyolefin-Elastomere durch Pfropfen mit ungesättigten Carbonsäuren und/oder ungesättigten Carbonsäurederivaten, bevorzugt einem Carbonsäurederivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Carbonsäureestern und ungesättigten Carbonsäureanhydriden, insbesondere mit einer ungesättigten Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, alpha-Ethylacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Aconitsäure, Tetrahydrophthalsäure und/oder Butenylsuccinsäure, erfolgt, d. h. dass das Copolyolefin-Elastomer aufgepfropfte ungesättigte Carbonsäuren und/oder ungesättigte Carbonsäurederivate im Molekül enthält. Die Bedingungen, unter denen die Pfropfung des Copolyolefin-Elastomers abläuft, sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

[0031] Vorteilhafte Modifizierungsgrade, also die Gewichtsanteile der ungesättigten Carbonsäuren und/oder ungesättigten Carbonsäurederivate am Copolyolefin-Elastomeren oder am Blend mehrerer Copolyolefin-Elastomere, liegen dabei bei 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt bei 0,4 bis 1,2 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,4 bis 1,0 Gew.-%.

[0032] Bezüglich des Polyamids der anderen Polyamid enthaltenden bzw. aus Polyamid bestehenden Schalen sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische Polyamide und/oder Blends hiervon zu nennen.

[0033] Geeignete Beispiele für Polyamide der Polyamid enthaltenden bzw. aus Polyamid bestehenden Schalen sind: PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 410, PA 412, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 1010, PA 1212, PA 6/11, PA 6/12, PA 6/66, PA 6/68, PA 6/610, PA 66/11, PA 66/12, PA 66/610, PA 6/66/11, PA 6/66/12, PA 6/66/69, PA 6/66/610, PA 6/66/612, PA 6/610/11, PA 6/610/12, PA 6I, PA 6I/6T, PA 6I/66/69, PA 6I/66/610, PA 6-3-T, PA MXD6, PA MXD6/MXD1, PA MXD6/66/610, PA MXD1/61, PA MACM12, PA PACM12, PA MACM14/1014, PA MACM12/PACM12, PA MACM14/PACM14, PA MACMI/PACMI/12, PA MACMI/12, PA MACMT/12, PA MACMI/MACMT/12, PA 6I/MACMI/12, PA 6I/6T/MACMI/MACMT, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12, PA MACM6/11, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/MACM12/612, Polyetheramide, Polyesteretheramide und/oder Polyesteramide.

[0034] Die alphabetischen Abkürzungen der Monome-

re bedeuten:

I	Isophthalsäure
T	Terephthalsäure
MACM	Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)methan
MXD	Meta-Xylylendiamin
PACM	Bis-(4-amino-cyclohexyl)methan (PACM).

[0035] Das Polyamid PA 6-3-T setzt sich zusammen aus Trimethylhexamethylendiamin und Terephthalsäure.

[0036] Beim erfindungsgemäßen Hülsenkörper ist es besonders bevorzugt, wenn sowohl die Zwischenschale als auch die inneren Schalen und die äußeren Schalen Polyamid enthalten und/oder aus Polyamid bestehen. Für diesen Fall ist somit der Hülsenkörper ausschließlich aus Polyamid aufgebaut.

[0037] Die Erfindung umfasst aber auch Ausführungsformen, bei denen mindestens eine der Schalen, die nach außen gerichtet sind und/oder eine der inneren Schalen nicht Polyamid enthalten und/oder aus Polyamid bestehen, sondern dass hier ein anderes Schalenmaterial in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften eingesetzt werden kann. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es hier nur erforderlich, dass mindestens eine der Schalen, die insgesamt für den Schalen Aufbau verwendet werden, aus einem anderen Polymer gebildet ist. Die Dicke dieser Schale liegt, außer bei Verwendung von Haftvermittlern, im Bereich der Polyamid enthaltenden Schalen. Schalen, die aus einem oder mehreren Haftvermittlern gebildet werden, weisen Dicken von 3 bis 100 µm, bevorzugt von 5 bis 50 µm, besonders bevorzugt von 7 bis 20 µm auf. Beispiele für andere Polymere sind Polyolefine, Polyester, Polycarbonate, Ethylen-Vinylalkoholcopolymere und/oder Schalen, die aus Recyclingmaterial, das aus dem Herstellungsprozess des Hülsenkörpers stammt, gebildet sind. Bei den Polyestern sind Polyethylterephthalat (PET), Polybutylterephthalat (PBT) und Polyethylnaphthalat (PEN) bevorzugt. Der Begriff Polyolefin umfasst in diesem Zusammenhang Homopolyolefine, wie z.B. PE oder PP, Copolyolefine, Cycloolefin-Copolymere (COC), thermoplastische Elastomere (TPE), gepfropfte Polyolefine, gepfropfte Copolyolefine, Ionomere, Haftvermittler und Copolymere aus Olefinen mit Acrylsäure, Acrylsäurederivaten (z.B. Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäurebutylester, Glycidylmethacrylat usw.), Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, weiteren Olefinen und/oder Styrol. Bei den Polyolefinen sind Polypropylen, Cycloolefin-Copolymere (COC) und Haftvermittler besonders bevorzugt.

[0038] Die Komponenten des Polyamidschaums, amorphes Polyamid und/oder teilkristallines Polyamid und Polyamidelastomer und/oder modifiziertes Polyolefinelastomer, werden bei der Herstellung des Polyamidschaums als Compound oder Dryblend verwendet. Beim Compound werden die Komponenten im schmelzeförmigen Zustand gemischt.

gen Zustand gemischt. Dies geschieht auf üblichen Compoundiermaschinen, wie z.B. ein- oder zweiwelligen Extrudern oder Schneckenknetern. Die Komponenten werden dabei einzeln in den Einzug dosiert oder in Form eines Dryblends zugeführt.

[0039] Zur Dryblendherstellung werden die getrockneten Granulate und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe vermischt. Diese Mischung wird mittels eines Taumelmischers, Rhönradmischers oder Taumeltrockners 10 bis 40 Minuten lang homogenisiert. Zur Vermeidung der Feuchtigkeitsaufnahme kann dies unter getrocknetem Schutzgas erfolgen.

[0040] Die Compoundierung erfolgt bei eingestellten Zylindertemperaturen von 200 °C bis 340 °C. Vor der Düse kann Vakuum angelegt oder atmosphärisch entgast werden. Die Schmelze wird in Strangform ausge tragen, im Wasserbad bei 10 bis 80 °C abgekühlt und anschließend granuliert. Das Granulat wird für 12 bis 24 Stunden bei 80 bis 120 °C unter Stickstoff oder im Vakuum auf einen Wassergehalt von unter 0,1 Gew.-% getrocknet.

[0041] Das Treibmittel wird dem Compound bzw. Dryblend erst vor der Verarbeitung zum Schaum, also vor der Coextrusion der Röhrchen zugesetzt. Die Homogenisierung erfolgt wie beim Dryblend.

[0042] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es vorgesehen, dass der Schalenaufbau des Hülsenkörpers aus 1 bis 10 inneren Schalen einer Zwischenschale und 1 bis 10 äußeren Schalen besteht. Der Schalenaufbau kann dabei ausgehend von der Zwischenschale Z asymmetrisch oder auch symmetrisch erfolgen. Bevorzugt ist es, wenn die Anzahl der Schalen insgesamt 3 bis 9, bevorzugt 3 bis 7 und ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 beträgt. Beispiele für einen bevorzugten Schalenaufbau sind nachfolgend angeführt. A1 steht dabei für die erste, von der Zwischenschale Z ausgehend angeordnete Schale. A2 ist dann die zweite Außenschale. Entsprechendes gilt für die innere Schale I.

4 Schalen: A2/A1/Z/I1
A1/Z/I1/I2
5 Schalen: A3/A2/A1/Z/I1
A1/Z/I1/I2/I3
6 Schalen: A3/A2/A1/Z/I1/I2
A2/A1/Z/I1/I2/I3

[0043] Die Erfindung umfasst dabei selbstverständlich auch Ausführungsformen, bei denen zwischen den Schalen wie vorstehend erläutert noch Haftvermittlerschichten vorgesehen sind. Die Auswahl der Haftvermittlerschicht hängt davon ab, wie der Schalenaufbau gewählt worden ist. Auch ist es möglich, einen Haftvermittler mit in das Material der Schalen einzuarbeiten.

[0044] Den Materialien der Schalen können bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, Zusatzstoffe zugegeben werden.

[0045] Der Zusatzstoff ist ausgewählt aus der Gruppe

bestehend aus anorganischen Stabilisatoren, organischen Stabilisatoren, Gleitmitteln, Farb- und Markierungsstoffen, anorganischen Pigmenten, organischen Pigmenten, Antistatika, Antiblockmitteln, Nukleierungsmitteln, Kristallisationsbeschleunigern, Kristallisationsverzögerern, kettenverlängernden Additiven, Entformungsmitteln, Trennmitteln, optischen Aufhellern, metallischen Pigmenten, Metallflittern, metallbeschichteten Partikeln, Füll- und Verstärkungsstoffen, insbesondere nanoskaligen Füll- und Verstärkungsstoffen, wie z.B. Mineralen mit einer Partikelgröße von maximal 100 nm oder unmodifizierte oder modifizierte, natürliche oder synthetische Phyllosilicate oder Mischungen davon.

[0046] Erfindungsgemäß kann auch mindestens eine Schale A, I und/oder Z eingefärbt sein. Die Schalen können farblich auch unterschiedlich ausgeführt sein. Im Gegensatz zu den geschäumten PVC-Röhrchen, welche nur in Pastelltönen einzufärben sind, können bei dem erfindungsgemäßen Hülsenkörper auch kräftige Farben des gesamten Farbspektrums, einschließlich schwarz und weiß, realisiert werden.

[0047] Bevorzugte Verwendungen für die vorstehend beschriebenen Hülsenkörper sind Lidschattenstifte, Lippenkonturstifte, Augenkonturstifte, Augenbrauenstifte, Sonnenschutzstifte, Antiagingstifte, Antiaknestifte, Schreibstifte, Malstifte und/oder industrielle Anwendungen, wie z.B. medienführende Systeme im Apparatebau.

[0048] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren 1 und 2 und der Messergebnisse (Figuren 3 bis 6) näher erläutert.

[0049] In Figur 1 ist im Schnitt ein erfindungsgemäßer Hülsenkörper 1 dargestellt. Der Hülsenkörper nach der Ausführungsform nach Figur 1 ist zylindrisch ausgebildet und besteht aus einer Zwischenschale Z, einer Außenschale A1 sowie einer Innenschale I1. Der Hohlraum ist mit H bezeichnet. Mit einem gemäß Figur 1 ausgebildeten erfindungsgemäßen Hülsenkörper wurden mittels verschiedener Materialien Versuche durchgeführt, die in den Tabellen (in den Figuren 3 und 4) angegeben sind.

[0050] Für die Beispiele 1 bis 20 wurden durch Coextrusion 3-Schicht-Röhrchen mit der Dimension 7,8 x 1,8 mm mit folgenden Materialien und Schichtdicken hergestellt: Außenschale A1 aus PA 6 150 µm, Zwischenschale Z aus erfindungsgemäßigem Polyamidschaum 1450 µm, Innenschale I1 aus PA 6I/6T 200 µm. Es wurden dabei folgende Temperaturen verwendet: Außenschale A1 260 °C, Zwischenschale Z 250 °C, Innenschale I1 230 °C. Das Endlosröhrchen wurde in 120 mm lange Röhrchen geschnitten.

[0051] Die in den Beispielen verwendeten Materialien sind aus den Tabellen (Figur 5 und Figur 6) zu entnehmen.

[0052] Es wurden folgende Messvorschriften verwendet.

[0053] Relative Viskosität
ISO 307

0,5 Gew.-%-ige m-Kresollösung bzw. 1,0 Gew.-%-ige Lösung in 96 Gew.-%-iger Schwefelsäure Temperatur

20 °C

Berechnung der relativen Viskosität (RV) nach
 $RV = t/t_0$ in Anlehnung an Abschnitt 11 der Norm.

[0054] Schmelzpunkt und Glasumwandlungstemperatur (T_g)

ISO-Norm 11357-1/-2

Granulat

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde mit Aufheizrate von 20 K/min durchgeführt.

Beim Schmelzpunkt wird die Temperatur am Peakmaximum, bei der Glasumwandlungstemperatur die Temperatur am Onset angegeben.

[0055] Maximalkraft im Biegeversuch

EN ISO-Norm 178

120 mm lange Röhrchen der Dimension 7,8 x 1,8 mm

Temperatur: 23 °C

Prüfgeschwindigkeit 2 mm/min

Stützweite 80 mm

[0056] Die Maximalkraft wird an jeweils fünf Röhrchen bestimmt. Angegeben wird das arithmetische Mittel der gemessenen Maximalkräfte in N.

Spitzbarkeit

[0057] Zur Bestimmung der Spitzbarkeit wurde das Drehmoment während dem Spitzen gemessen. Als Spitzer wurde ein handelsüblicher Bleistiftspitzer der KUM GmbH & Co. KG verwendet: Magnesium-Einfachspitzer mit Hartstahlmesser, Blockform. Das Drehmoment wurde mittels eines elektronischen Rührwerks mit Drehmomentanzeige der Heidolph Instruments GmbH & Co. KG gemessen: Heidolph RZR 2051 control. Der Spitzer wurde mittels eines Stielfeilklobens in den Rührer eingespannt.

[0058] Die Messung des Drehmoments erfolgte bei 200 U/min. Dazu wurde das Röhrchen mittels einer Schraubendruckfeder einer Standardstativklemme in den Spitzer gedrückt und das Drehmomentmaximum abgelesen. Die Messung wird an drei Röhrchen jeweils zweimal durchgeführt. Die angegebene Spitzbarkeit ist das arithmetische Mittel der gemessenen maximalen Drehmomente in Ncm.

[0059] Wie aus der Tabelle (Figuren 3 und 4) hervorgeht, weisen somit die erfindungsgemäßen Hülsenkörper eine Maximalkraft im Biegetest auf, die über 100 N liegt, und eine Produktionsgeschwindigkeit von mindestens 25 m/min. In einigen Beispielen liegt sogar die Produktionsgeschwindigkeit über 50 m/min. Die Spitzbarkeit ist immer größer als 11 N · cm.

[0060] Im Vergleich hierzu beträgt die Produktionsgeschwindigkeit von Monoröhrchen aus geschäumtem PVC 8 bis 11 m/min. An 120 mm langen Monoröhrchen aus geschäumtem PVC mit den Dimensionen 7,8 x 1,8 mm wurde eine Biegefestigkeit von 83 N und eine Spitzbarkeit von 11 N cm gemessen.

[0061] Überraschenderweise ergibt sich somit, dass mit dem Schalen Aufbau nach der Erfindung eine Produktionsgeschwindigkeit (ausgedrückt in m/min) erreicht

werden kann, die deutlich über der liegt, wie sie bisher im Stand der Technik von Hülsenkörpern aus geschäumtem PVC bekannt war. Ergänzend ist darauf hinzuweisen, dass zusätzlich die Spitzbarkeit der Hülsenkörper und die Maximalkraft im Biegetest besser als im Stand der Technik sind.

[0062] In Figur 2 ist eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Hülsenkörpers dargestellt. Die Ausführungsform nach Figur 2 zeigt nun einen Hülsenkörper, der aus insgesamt 5 Schalen besteht, wobei die Zwischenschale Z, die aus Polyamidschaum besteht, jeweils von zwei Schalen umgeben ist. So verfügt der Hülsenkörper in der Ausführungsform nach Figur 2 über zwei Innenschalen I1 und I2 und über zwei Außenschalen A1 und A2. Bei der Ausführungsform nach der Figur 2 sind jeweils wieder Polyamide als Schalenmaterialien verwendet worden.

[0063] Die Erfindung umfasst aber auch Ausführungsformen, bei denen ein asymmetrischer Schalen Aufbau verwirklicht wird. So ist es möglich, den Hülsenkörper so auszubilden, dass ausgehend von der Zwischenschale Z nach außen hin 3 Schalen vorgesehen sind, d.h. Außenschale A1, A2 und A3, und dass der Hülsenkörper dann über nur zwei Innenschalen I1 und I2 verfügt. Die Anzahl der Schalen richtet sich hierbei auch nach dem Anwendungsfall, so ist es möglich, insbesondere im Außenbereich noch eine zusätzliche Schale anzubringen, mit der die Haptik und/oder die optischen Eigenschaften des Hülsenkörpers beeinflusst werden können. Zusätzliche Schalen, z.B. aus Ethylen-Vinylalkoholcopolymeren oder Polypropylen (PP), insbesondere im Innenbereich, können z.B. die Barrierewirkung des Hülsenkörpers gegenüber Bestandteilen der Mine noch weiter verbessern. Dabei sind zwischen einer Schale aus Ethylen-Vinylalkoholcopolymeren und einer Schale, die Polyamid enthält und/oder daraus besteht, keine Haftvermittler nötig.

[0064] Bei Verwendung einer weiteren Schale, die nicht Polyamid enthält und/oder aus Polyamid besteht, kann es erforderlich sein, dass zwischen dieser Schale, z.B. aus Polypropylen und den anliegenden Schalen, eine Haftvermittlerschicht vorgesehen ist.

Patentansprüche

1. Hülsenkörper (1) aus einem thermoplastischen Kunststoff, insbesondere für Kosmetikstifte oder Schreibstifte, dessen Hohlraum H von einem mindestens dreischaligen Aufbau A, Z, I umschlossen ist,

dadurch gekennzeichnet, dass er 1 bis 10 äußere Schalen A, eine Zwischenschale Z und 1 bis 10 innere Schalen I aufweist, wobei die Zwischenschale Z Polyamidschaum und mindestens eine der anderen Schalen A, I Polyamid enthält und/oder daraus besteht.

2. Hülsenkörper nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischen-
schale Z, die aus Polyamidschaum gebildet ist, eine
größere Schichtdicke aufweist als die anderen Schalen A und I.
3. Hülsenkörper nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischen-
schale Z eine Schichtdicke von 1000 bis 3000 µm,
bevorzugt 1100 bis 2500 µm, besonders bevorzugt
1200 bis 2100 µm, ganz besonders bevorzugt 1300
bis 1800 µm, aufweisen.
4. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass die Schalen von
A und/oder von I, die Polyamid enthalten, eine
Schichtdicke von 50 bis 600 µm, bevorzugt 80 bis
500 µm, besonders bevorzugt 100 bis 400 µm, ganz
besonders bevorzugt 150 bis 300 µm, aufweisen.
5. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass er spitzbar ist.
6. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass seine Maximal-
kraft im Biegetest im Bereich von 85 bis 250 N, be-
vorzugt 90 bis 180 N, besonders bevorzugt 100 bis
170 N, liegt.
7. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass der Polyamid-
schaum aus einem amorphen Polyamid und/oder ei-
nem teilkristallinen Polyamid und einem Polyami-
delastomer und/oder modifiziertem Polyolefinela-
stomer aufgebaut ist.
8. Hülsenkörper nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass der Polyamid-
schaum 50 bis 80 Gew.-% Polyamid und 20 bis 50
Gew.-% eines Polyamidelastomers und/oder modi-
fizierten Polyolefinelastomers enthält.
9. Hülsenkörper nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass die Glasüber-
gangstemperatur des amorphen Polyamids 90 bis
210 °C, bevorzugt 100 bis 180 °C, besonders bevor-
zugt 110 bis 170 °C, beträgt.
10. Hülsenkörper nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt
des teilkristallinen Polyamids 120 bis 295 °C, bevor-
zugt 150 bis 280 °C, besonders bevorzugt 170 bis
270 °C, ganz besonders bevorzugt 180 bis 255 °C,
beträgt.
11. Hülsenkörper nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamidela-
stomer ausgewählt ist aus Polyetheramiden, Poly-
esteretheramiden und/oder Polyesteramiden und
das Polyolefinelastomer ausgewählt ist aus einem
säuremodifizierten Copolyolefin-Elastomeren und/
oder einem säuremodifizierten Blend mehrerer Co-
polyolefin-Elastomere.
12. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid der
Polyamid enthaltenden und/oder aus Polyamid be-
stehenden Schalen von A und/oder von I aus alipha-
tischen, cycloaliphatischen, aromatischen Polyami-
den und/oder Blends hiervon ausgewählt ist.
13. Hülsenkörper nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid aus-
gewählt ist aus PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 410,
PA 412, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 1010,
PA 1212, PA 6/11, PA 6/12, PA 6/66, PA 6/68,
PA 6/610, PA 66/11, PA 66/12, PA 66/610, PA
6/66/11, PA 6/66/12, PA 6/66/69, PA 6/66/610, PA
6/66/612, PA 6/610/11, PA 6/610/12, PA 6I, PA 6I/
6T, PA 6I/66/69, PA 6I/66/610, PA 6-3-T, PA MXD6,
PA MXD6/MXDI, PA MXD6/66/610, PA MXDI/6I, PA
MACM12, PA PACM12, PA MACM14/1014, PA
MACM12/PACM12, PA MACM14/PACM14, PA
MACMI/PACMI/12, PA MACMI/12, PA MACMT/12,
PA MACMI/MACMT/12, PA 6I/MACMI/12, PA 6I/6T/
MACMI/MACMT, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12, PA
MACM6/11, und PA 6I/6T/MACMI/MACMT/
MACM12/612, Polyetheramide, Polyesteretherami-
de und/oder Polyesteramide.
14. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Schalen von
A und von I Polyamid enthalten und/oder aus Poly-
amid bestehen und die Polyamide von mindestens
zwei Schalen von A und/oder von I unterschiedlich
sind.
15. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine
der Schalen von A und/oder von I Polyolefin, Poly-
carbonat, Polyester, Polyesterelastomere, Ethylen-
Vinylalkohol-Copolymer und/oder Recyclingmateri-
al aus dem Herstellungsprozess des Hülsenkörpers
(1) enthalten und/oder daraus bestehen.
16. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprü-
che 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der
Schalen A, Z und I insgesamt 3 bis 9, bevorzugt 3
bis 7 und besonders bevorzugt 3 bis 5 ist.

17. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass zwischen mindestens zwei Schalen von A, I und/oder Z eine Haftvermittlerschicht vorgesehen ist. 5
18. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer der Schalen von A, I und/oder Z Zusatzstoffe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Schale, enthalten sind. 10
19. Hülsenkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schale von A, I und/oder Z eingefärbt ist. 15
20. Verwendung eines Hülsenkörpers nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19 für Lidschattenstifte, Lippenkonturstifte, Augenkonturstifte, Augenbrauenstifte, Sonnenschutzstifte, Antiagingstifte, Antiaknestifte, Schreibstifte, Malstifte und/oder industrielle Anwendungen. 20
25

30

35

40

45

50

55

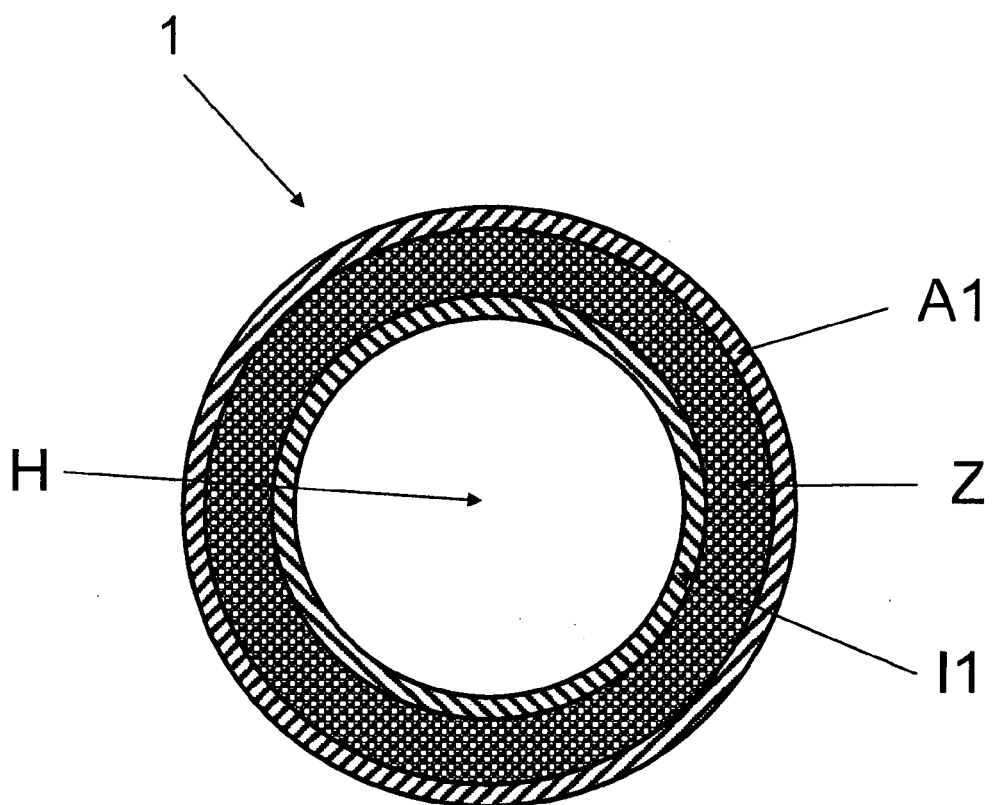


Fig. 1

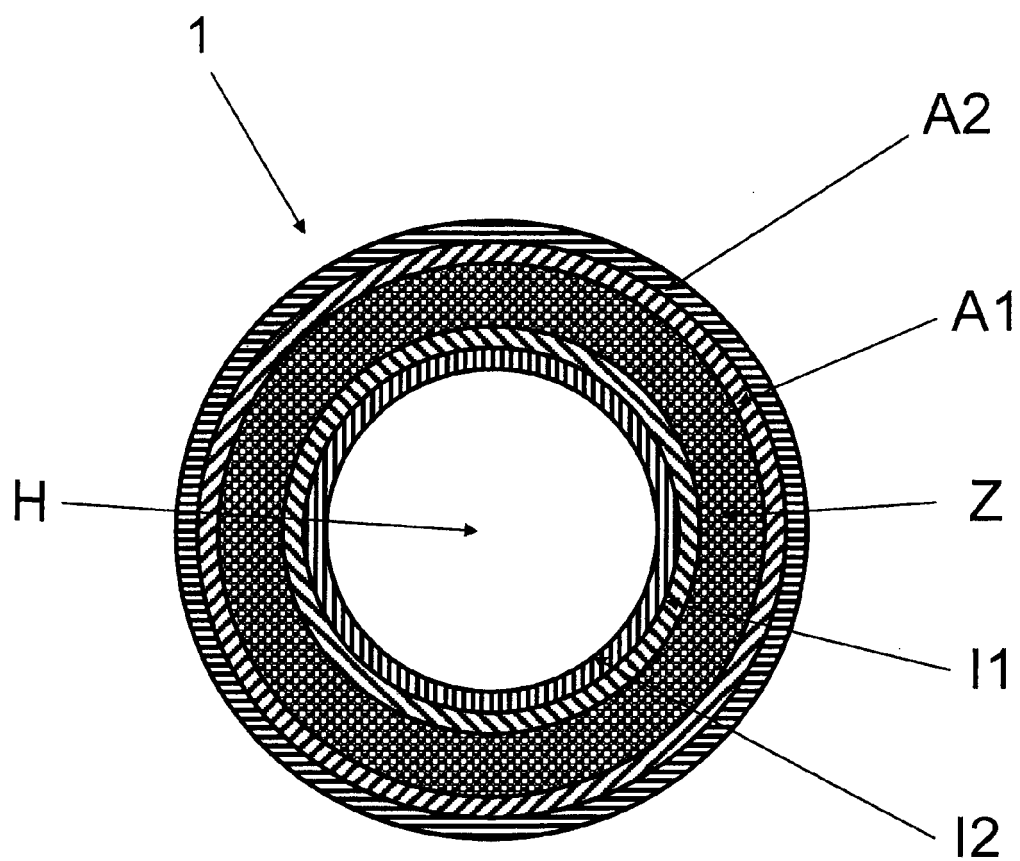


Fig. 2

Figur 3

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schalenmaterial									
A-1	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6
PA 6I/6T (P1)	69,25	69,5	69,6	69,5	69,5	-	-	54,5	59,5
PA 6I/66/69 (P2)	-	-	-	-	-	69,5	-	-	-
PA 6I/66/69 (P3)	-	-	-	-	-	-	69,5	-	-
Z PA-Elastomer	23	23	23	23	23	23	23	34,5	30,5
PO-Elastomer	7	7	7	7	7	7	7	10,5	9,5
Treibmittel	0,75	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
I-1	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T
Produktions- geschwindigkeit [m/min]	25	25	25	60	75	50	50	50	50
Maximalkraft im Biegetest [N]	110	135	139	130	138	118	123	96	103
Spitzbarkeit [N cm]	13	17	19	16	17	15	16	10	11

Figur 4

Beispiel	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Schalenmaterial											
A-1	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6	PA 6
PA MXD6/MXDI (P4)	61	66,5	69	69,5	69,5	79,5	69,5	-	61	69,5	79,5
PA MXD6/66/610 (P5)	-	-	-	-	-	-	-	69,5	-	-	-
Z PA-Elastomer	15,5	16,5	17,5	24	20	16	30	24	15,5	20	16
PO-Elastomer	23	16,5	13	6	10	4	-	6	23	10	4
Treibmittel	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
I-1	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA 6I/6T
Produktions- geschwindigkeit [m/min]	25	25	25	25	25	25	25	50	50	50	50
Maximalkraft im Biegetest [N]	110	119	115	144	135	163	138	140	107	141	165
Spitzbarkeit [N cm]	11	11	13	16	15	20	18	15	11	14	20

Figur 5

Komponente	Beschreibung	Hersteller
PA 6I/6T (P1)	amorphes Copolyamid aus Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure Molverhältnis Isophthalsäure : Terephthalsäure 67 : 33 RV 1,59 (gemessen mit 0,5 g in 100 ml Lösungsmittel in m-Kresol bei 20 °C) Glasübergangstemperatur 125 °C	EMS-CHEMIE AG, Schweiz
PA 66/69/6I (P2)	amorphes Copolyamid aus Hexamethyldiamin, Adipinsäure, Azelainsäure und Isophthalsäure Molverhältnis Adipinsäure : Azelainsäure : Isophthalsäure 17 : 33 : 50 RV 1,84 (gemessen an Lösungen von 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Glasübergangstemperatur 80 °C	EMS-CHEMIE AG, Schweiz
PA 66/69/6I (P3)	amorphes Copolyamid aus Hexamethyldiamin, Adipinsäure, Azelainsäure und Isophthalsäure Molverhältnis Adipinsäure : Azelainsäure : Isophthalsäure 15 : 35 : 70 RV 1,81 (gemessen an Lösungen von 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Glasübergangstemperatur 100 °C	EMS-CHEMIE AG, Schweiz
PA MXD6/MXDI (P4)	Copolyamid MXD6/MXDI aus Meta-Xylyldiamin, Adipinsäure und Isophthalsäure Molverhältnis Adipinsäure : Isophthalsäure 98 : 2 RV 1,63 (gemessen an Lösungen von 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Schmelzpunkt 234 °C	EMS-CHEMIE AG, Schweiz
PA MXD6/66/610 (P5)	Copolyamid MXD6/66/610 aus Meta-Xylyldiamin, Hexamethyldiamin, Adipinsäure und Sebazinsäure Molverhältnis MXD6/66/610 80/10/10 RV 1,71 (gemessen an Lösungen von 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Schmelzpunkt 207 °C	EMS-CHEMIE AG, Schweiz
RV relative Viskosität		

Figur 6

Komponente	Handelsname	Beschreibung	Hersteller
Polyamid-elastomer	-	<p>Polyetheramid auf Basis PA 6 RV 1,77 (gemessen an Lösungen von 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Schmelzpunkt 206 °C Shore D-Wert 48 Zug-E-Modul (trocken) 270 MPa bestehend aus ε-Caprolactam Polyoxypropylendiamin, zahlenmittlere Molmasse ca. 440 g/mol, CAS-Nr. 9046-10-0 Polyoxypropylendiamin, zahlenmittlere Molmasse ca. 1980 g/mol, CAS-Nr. 9046-10-0 Trimethylolpropanpolyoxypropylentriamin, zahlenmittlere Molmasse ca. 420 g/mol, CAS-Nr. 39423-51-3, C36-Dimersäure, partiell hydriert, Säurezahl 194 mg KOH/g, CAS-Nr. 61788-89-4 Gewichtsverhältnis 58 - 13,8 - 10 - 0,2 - 18</p>	EMS-CHEMIE AG, Schweiz
Polyolefin-elastomer	Tafmer MC201	<p>Blend aus Ethylen/Propylen-Copolymer und Ethylen/But-1-en-Copolymer im Gewichtsverhältnis 67 : 33, gepfropft mit 0,6 Gew.-% Maleinsäureanhydrid Dichte 0,875 g/ccm MFR 1,3 g/10 min (230 °C, 2,16 kg)</p>	Mitsui Chemicals, Japan
PA 6	-	<p>Polyamid 6 aus ε-Caprolactam RV 5,2 (gemessen an Lösungen von 1,0 g in 100 ml 96 %-iger Schwefelsäure bei 20 °C)</p>	EMS-CHEMIE AG, Schweiz
Treibmittel	-	<p>Natriumhydrogencarbonat, Zitronensäure und Calciumcarbonat kombiniert im Gewichtsverhältnis 1 : 0,65 : 3,3 Gehalt an Natriumhydrogencarbonat und Zitronensäure in der Mischung 33,3 Gew.-%</p>	-
RV relative Viskosität			



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 00 2218

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 28 21 333 A1 (BORG WARNER) 30. November 1978 (1978-11-30) * Seiten 2-7 * * Abbildung 2 * * Ansprüche 1,2 * -----	1-20	INV. A45D40/20 B43K19/14
A	DE 20 2009 008403 U1 (GAUSS ANNA [DE]; GAUSS MARIA [DE]) 28. Januar 2010 (2010-01-28) * Absatz [0011] * -----	17	
A	DE 29 37 441 A1 (SCHWAN STABILO SCHWANHAEUSSER [DE] SCHWAN STABILO SCHWANHAEUSSER) 1. April 1982 (1982-04-01) * Ansprüche *	18,19	
A	GB 2 084 084 A (OREAL) 7. April 1982 (1982-04-07) * Seite 1, Zeile 62 - Seite 2, Zeile 9 * * Seite 2, Zeilen 50-63 * * Abbildung 2 * -----	1-20	
A	FR 60 608 E (MARTIN, PAUL-EMILE-HENRI-THEODORE) 22. November 1954 (1954-11-22) * linke Spalte *	1-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) A45D B43K
A	DE 692 00 023 T2 (CONTE SA [FR]) 11. Mai 1994 (1994-05-11) * Seite 3, Zeilen 1-27 * * Seite 4, Zeile 15 - Seite 8, Zeile 31 * * Abbildungen *	1-20	
A	US 3 551 064 A (BARTNER BERNARD I) 29. Dezember 1970 (1970-12-29) * Spalte 3, Zeilen 4-36 * * Abbildungen * -----	1-20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 9. September 2011	Prüfer Frank, Lucia
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 00 2218

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-09-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2821333 A1	30-11-1978	AU 520032 B2	14-01-1982
		AU 3575278 A	08-11-1979
		CA 1109619 A1	29-09-1981
		FR 2391058 A1	15-12-1978
		GB 1595128 A	05-08-1981
		JP 1364345 C	09-02-1987
		JP 53141367 A	09-12-1978
		JP 61030892 B	16-07-1986
DE 202009008403 U1	28-01-2010	KEINE	
DE 2937441 A1	01-04-1982	KEINE	
GB 2084084 A	07-04-1982	DE 3137486 A1	15-04-1982
		FR 2490470 A1	26-03-1982
FR 60608 E	22-11-1954	KEINE	
DE 69200023 T2	11-05-1994	AT 97362 T	15-12-1993
		BR 9200913 A	17-11-1992
		CA 2062381 C	07-02-1995
		DE 69200023 D1	23-12-1993
		DK 0505262 T3	03-01-1994
		EG 19566 A	30-08-1995
		EP 0505262 A1	23-09-1992
		ES 2048606 T3	16-03-1994
		FR 2674179 A1	25-09-1992
		JP 3203040 B2	27-08-2001
		JP 5116497 A	14-05-1993
		MA 22458 A1	01-10-1992
US 3551064 A	29-12-1970	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 1538188 A [0003]
- GB 4005894 A [0003]
- US 4413921 A [0003]
- US 5957607 A [0003]