PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B29C 45/00, C08J 5/00, C08L 75/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46105

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01543

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 1999 (10.03.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 10 312.3	11. März 1998 (11.03.98)	DE
Nicht mitgeteilt	9. März 1999 (09.03.99)	US

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hohe Strasse 6, D–01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: LEHMANN, Dieter [DE/DE]; Elsa–Brandström–Weg 7, D–01640 Coswig (DE). HUPFER, Bernd [DE/DE]; Cranachstrasse 14, D–01307 Dresden (DE). REINHARDT, Gert [DE/DE]; Kirchweg 8, D–01827 Graupa (DE). SCHWEIKLE, Dietlinde [DE/DE]; Oesterleinstrasse 8/1, D–73430 Aalen (DE). BRÄUER, Matthias [DE/DE]; Ulberndorfer Weg 10, D–01277 Dresden (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; Sadisdorfer Weg 2a, D–01189 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, 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, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, 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).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: REACTION MOULDING BY INJECTING SEVERAL CONSTITUENTS

(54) Bezeichnung: REAKTIVES MEHRKOMPONENTENSPRITZGIESSEN

(57) Abstract

The invention concerns the field of chemistry and a reaction moulding method by injecting several constituents, the resulting compounds capable of being used, for example, in water piping systems, in the form of injected seals. The invention aims at obtaining, by injection moulding of several constituents at the interface of two or several materials, or in said interface region, improved adherence. Such aim is achieved by using a reaction moulding process which consists in injecting several constituents, whereby two substances are input, via injecting nozzles, into a tool, one of these substances being a polyamide and/or a polyester and/or a polycarbonate and/or a second polyurethane and/or a hardenable reaction substance, the other substance being a thermoplastic polyurethane and/or a thermoplastic polyurethane elastomer, and at least one of said two substances being used in modified state.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, wobei die dadurch hergestellten Verbindungen beispielsweise in Wasserführungssystemen als eingespritzte Dichtungen Anwendung finden. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, beim Mehrkomponentenspritzgießen an der Grenzfläche oder in der Grenzflächenregion zwischen zwei oder mehreren Materialien eine verbesserte Haftung zu erreichen. Gelöst wird die Aufgabe durch ein reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, bei dem zwei Massen über Spritzdüsen in ein Werkzeug eingebracht werden, wobei eine der Massen ein Polyamid und/oder ein Polyester und/oder ein Polycarbonat und/oder ein zweites Polyurethan und/oder eine härtbare Reaktionsmasse ist, und die andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer ist, wobei mindestens eine der beiden Massen modifiziert eingesetzt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, durch welches beispielsweise Hart-Weich-, Hart-Hart-, Hart-Weich-Hart- oder Weich-Hart-Weich-Verbindungen im Zweitakt-Verfahren, im Sandwichmoulding-Verfahren oder im Overmoulding-Verfahren hergestellt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch auf dem Gebiet des Zweikomponenten-Spritzpressens angewendet werden.
Derartig hergestellte Verbindungen finden beispielsweise in Wasserführungssystemen als eingespritzte Dichtungen oder bei Griffelementen zur Verbesserung der Haptik Anwendung.

Das Mehrkomponentenspritzgießen ist ein technologisch komplizierter Prozeß und erfordert einen hohen ingenieurtechnischen Standard (C. Jaroschek, Aachener Beiträge zur Kunststoffverarbeitung, Verlag der Augustinus Buchhandlung, ABK Band 22).
Das Zweikomponentenspritzgießen z.B. zur Herstellung von Hart-Weich- und Hart-Weich-Hart-Verbindungen aus verschiedenen Materialien zur Erweiterung der Gebrauchseigenschaften von Produkten ohne kostenaufwendige zusätzliche Zwischenschritte, wie Kleben oder Fügen, ist bekannt und wird zukünftig an Bedeutung gewinnen (T. Zipp, Aachener Beiträge zur Kunststoffverarbeitung, Verlag der Augustinus Buchhandlung, ABK Band 3).
Der Einsatz verschiedener Kunststofftypen für das Mehrkomponentenspritzgießen besitzt aufgrund von Verträglichkeitsproblemen zwischen den einzelnen

Komponenten Grenzen. Die Verträglichkeit ist zur Zeit für die kombinierte Anwendung bei vorgegebenen Qualitätskriterien einschließlich der Dauerbelastung der Verbindung ein wichtiges Kriterium.
Probleme treten auf, wenn unverträgliche oder wenig verträgliche Kunststofftypen miteinander kombiniert werden sollen. Die Eigenschaften für diese Produkte werden dann bestimmt durch die Schwachstelle, welche die Grenzfläche des Verbundes von zwei Komponenten bildet. In dieser Region beginnt vorzugsweise die Delamination. Empirisch wurden Verträglichkeiten beim Kombinieren aufgestellt, die aufgrund fehlender genormter Prüfmethoden nicht oder nur eingeschränkt vergleichbar sind und den wachsenden Ansprüchen nur bedingt gerecht werden.

Ein zentrales Problem beim Zweikomponentenspritzgießen ist die Verbundhaftung an der Grenzfläche zwischen den Materialien.
Bei einer Vielzahl von Anwendungen in der Mehrkomponententechnik mit unterschiedlichen Materialien werden die eingesetzten Materialien über eine spezielle Werkzeugauslegung formschlüssig miteinander so verknüpft, daß sie dadurch unlösbar verbunden sind.
Für nichtmechanische Verbindungen zwischen zwei verschiedenen Kunststoffen wurde häufig die Adhäsion zur Beschreibung der Verbundhaftung herangezogen. Rein adhäsive Kräfte (Van der Waals-Kräfte) mit Bindungsenergien im Bereich von 20 bis 40 kJ/mol beschränken sich auf den Kontakt in den Grenzflächen und sind reversibel. Als alleinig wirkende Bindekraft wird die Adhäsion als nicht ausreichend für eine dauerhafte und feste Haftung eingeschätzt (Kunststoffe 84 (1994) 6, 705 - 710).

Mit der Weiterentwicklung der Modellvorstellungen wird der Haftungsmechanismus bei Mehrkomponenten-Verbindungen bevorzugt auf ein Verschweißen der Komponenten an deren Grenzflächen (Interdiffusion der Molekülketten) zurückgeführt. Dieses Verschweißen soll beim Kontakt der Schmelze des Materials 2 mit der Grenzfläche des erkalteten Materials 1 erfolgen, wenn die Schmelzetemperatur des Materials 2 beim Auftreffen auf die Grenzfläche des Materials 1 höher ist als dessen Schmelztemperatur. Schon bei geringen Diffusionstiefen sollen hohe Verbundfestigkeiten durch eine Verschlaufung der

Molekülketten miteinander entstehen. Die Diffusionstiefe ist aufgrund der geringen Schmelzekontaktzeit bis zum Erstarren relativ klein. Der Interdiffusionsvorgang wird nach diesem Modell vorzugsweise durch die verfahrenstechnisch herrschenden Temperatur- und Zeitbedingungen bestimmt. Aktuelle Ergebnisse belegen, daß das Modell zur Beschreibung der Verhältnisse an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien über Verschweißen/Interdiffusion der Polymerketten für zahlreich Anwendungsfälle nicht ausreichend ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, beim Mehrkomponentenspritzgießen an der Grenzfläche oder in der Grenzflächenregion zwischen zwei oder mehreren Materialien eine verbesserte Haftung zu erreichen.

Die Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Durch die Erfindung werden zur Verbesserung der Haftfestigkeit des Verbundes zweier oder mehrerer Komponenten Materialien eingesetzt, bei denen während des Herstellungsprozesses gezielt chemische Reaktionen hervorgerufen und genutzt werden. Durch die thermische Aktivierung mindestens einer Komponente der eingesetzten Polymere in der Schmelze werden zusätzliche chemische, d.h. kovalente Bindungen, an der Grenzfläche oder in der Grenzflächenregion zwischen den Komponenten als Grundlage für die feste und dauerhafte Verbindung ausgebildet.
Dabei wird die Schmelzeenergie in der Spritzgießmaschine zur chemischen Aktivierung für mindestens eine der Materialkomponenten genutzt. Aufgrund der kurzen Zykluszeiten müssen die chemischen Reaktionen für diese Art der Schmelzemodifizierung von Kunststoffen sehr schnell verlaufen.

Ein derart chemisch modifiziertes/aktiviertes Material wird erstens auf ein höher oder nicht schmelzendes Material aufgespritzt. Ein Verschweißen oder Verschmelzen kann an der Grenzfläche nicht stattfinden, sondern es erfolgt die Ausbildung von zusätzlichen chemischen Bindungen, die zu einer erhöhten Haftfestigkeit führen.

Vorteilhaft sind Materialkombinationen, wie:
Thermoplast - Thermoplast
Thermoplast - Elastomer
Duroplast - Thermoplast
Duroplast - Elastomer

Zweitens können die Komponenten als Schmelze gemeinsam in einem Sandwich-Moulding-Verfahren gespritzt werden.

Durch Schmelzeaktivierung zusätzlicher reaktiver Gruppen (Isocyanat- und/oder Uretdiongruppen) in der Polyurethan-Komponente und Umsetzung mit aktiven Gruppen in der zweiten Komponente, bestehend aus Amino- und/oder Amid- und/oder aromatischer Hydroxy- und/oder aliphatischer Hydroxy- und/oder NH-Imid- und/oder OH-Oxim- und/oder Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydridgruppen können in der Grenzschicht/Grenzschichtregion des Verbundes zusätzliche chemische Bindungen erzeugt werden, die zu einer wesentlich verbesserten Verbundhaftung führen.
Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Formteil/der Verbund bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit konditioniert wird. Eine Konditionierung unter speziellen Bedingungen, erhöhte Temperatur, erhöhte Luftfeuchtigkeit und gegebenenfalls bei Zusätzen an Alkohol, Ammoniak oder Amin ist ebenfalls vorteilhaft.
Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Materialkombinationen direkt herstellbar sind, die sonst nur in aufwendigen und kostenintensiven Arbeitsschritten realisiert werden können. So können erfindungsgemäß auf einfache Weise dauerhafte Verbindungen erreicht werden.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Die Herstellung eines modifizierten TPU (thermoplastischen Polyurethans) erfolgt durch Compoundierung eines handelsüblichen TPU der Type Elastollan C 60 D in einem Doppelschneckenextruder unter Zudosierung von 5 Ma.-% MDI (Methylendiphenylendiisocyanat) mit einer Dosierwaage. Das MDI wird in das TPU homogen eingearbeitet. Der austretende Strang wird granuliert.
Dieses Produkt wird für die Folgeversuche als modifiziertes TPU eingesetzt.

Weiter wird zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als Formteil als erste Komponente Polyamid 6 unverstärkt (Ultramid B3K) und als andere Komponente das modifizierte TPU eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von T_{WE} = 60 °C und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1}$ = 255 °C (erste Komponente) und $T_{Düse2}$ = 220 °C (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt

Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte.

PA6 unverstärkt / TPU unmodifiziert	→	8 MPa (Stand der Technik)
PA6 unverstärkt / TPU modifiziert	→	24 MPa

Beispiel 2

Zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als Formteil wird als erste Komponente Polyamid 6 glasfaserverstärkt (Ultramid B3EG6) und als andere Komponente das modifizierte TPU (hergestellt entsprechend Beispiel 1) eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von T_{WE} = 60 °C und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1}$ = 260 °C (erste Komponente) und $T_{Düse2}$ = 220 °C (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt

Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte.

PA6 glasfaserverstärkt / TPU unmodifiziert → 12 MPa (Stand der Technik)
PA6 glasfaserverstärkt / TPU modifiziert → 19 MPa

Beispiel 3

Zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als Formteil wird als erste Komponente Polycarbonat (PC Lexan 121) und als andere Komponente das modifizierte TPU (hergestellt entsprechend Beispiel 1) eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von T_{WE} = 60 °C und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1}$ = 290 °C (erste Komponente) und $T_{Düse2}$ = 220 °C (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt

Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte.

Polycarbonat / TPU unmodifiziert → 2 MPa (Stand der Technik)
Polycarbonat / TPU modifiziert → 14,5 MPa

Beispiel 4

Zur Herstellung eines Zweikomponenten-Zugstabes als Formteil wird als erste Komponente Polyamid 6 (Ultramid B3K) und als andere Komponente modifiziertes TPU (Elastollan1185 A 10) eingesetzt und bei Werkzeugtemperaturen von T_{WE} = 60 °C und Temperaturen der Düsen der Spritzgießmaschine von $T_{Düse1}$ = 255 °C (erste Komponente) und $T_{Düse2}$ = 215 °C (andere Komponente) das Formteil durch Spritzgießen hergestellt

Bei anschließender Kontrolle der Verbundfestigkeiten ergeben sich folgende Werte.

Polyamid 6 / TPU unmodifiziert → 4 MPa (Stand der Technik)
Polyamid 6 / TPU modifiziert → 12 MPa

Patentansprüche

1. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen, bei dem zwei Massen über Spritzdüsen in ein Werkzeug eingebracht werden, wobei eine der Massen ein Polyamid und/oder ein Polyester und/oder ein Polycarbonat und/oder ein zweites Polyurethan und/oder eine härtbare Reaktionsmasse ist, und die andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer ist, wobei mindestens eine der beiden Massen zur Bereitstellung reaktiver Gruppen in Schmelze modifiziert eingesetzt wird.

2. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem in der Synthese oder durch nachträgliche Modifizierung über reaktive Extrusion ein Überschuß an Isocyanatgruppen mit einem Verhältnis von Hydroxygruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1,05 bis 1,50 eingestellt ist.

3. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem ein Verhältnis von Hydroxygruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1,05 bis 1,3 eingestellt ist.

4. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem der Überschuß an Isocyanatgruppen durch reaktive Extrusion eingestellt ist.

5. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem der Überschuß an Isocyanatgruppen durch Zugabe von Diphenylmethan-diisocyanat eingestellt ist.

6. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 2, bei dem als andere Masse ein thermoplastisches Polyurethan und/oder ein thermoplastisches Polyurethanelastomer eingesetzt wird, bei dem der Überschuß an Isocyanatgruppen durch Zugabe von Uretdion-diisocyanat und/oder Uretdion-urethan-oligomer oder Uretdion-urethan-polymer eingestellt ist, wobei solche Uretdione eingesetzt werden, die bei Temperaturen $\leq$ 250 °C, vorzugsweise $\leq$ 220 °C zu Isocyanatgruppen spaltbar sind.

7. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse ein unmodifiziertes oder modifiziertes Polyamid eingesetzt wird.

8. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse ein modifiziertes Polyamid mit einer erhöhten Konzentration an aliphatischen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und/oder primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt wird.

9. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse ein unmodifiziertes oder modifiziertes Polycarbonat mit einer erhöhten Konzentration an phenolischen Hydroxygruppen eingesetzt wird.

10. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem als erste Masse eine härtbare Reaktionsmasse vom Typ der Epoxidharze, der Phenol-Formaldehyd-Harze, der Melamin-Formaldehydharze, der Harnstoff-Formaldehydharze und/oder ein Gemisch dieser Harze eingesetzt wird.

11. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem die zwei Massen über eine gemeinsame Spritzdüse in das Werkzeug eingebracht werden.

12. Reaktives Mehrkomponentenspritzgießen nach Anspruch 1, bei dem eine Konditionierungsatmosphäre mit einer erhöhten Konzentration an Feuchtigkeit eingesetzt wird, die zusätzlich alkoholische und/oder ammoniakalische und/oder aminische Bestandteile enthalten kann.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onal Application No
PCT/EP 99/01543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B29C45/00 C08J5/00 C08L75/04

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 6 B29C C08J 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 542 182 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19 May 1993 see page 5, line 18 - line 19; claim 1 ---	1-12
A	DE 42 15 609 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 18 November 1993 see page 4, line 26 - line 27; claim 1 ---	1-12
A	EP 0 710 539 A (HOECHST AG) 8 May 1996 see column 1, line 57 - column 2, line 3; claim 1 -----	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
13 July 1999	22/07/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter onal Application No
PCT/EP 99/01543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0542182 A	19-05-1993	DE 4137434 A	19-05-1993
		DE 4207125 A	09-09-1993
		CA 2082551 A	15-05-1993
		CA 2082763 A	15-05-1993
		DE 59208069 D	03-04-1997
		DE 59208492 D	19-06-1997
		EP 0546332 A	16-06-1993
		ES 2098422 T	01-05-1997
		ES 2101782 T	16-07-1997
		JP 5220910 A	31-08-1993
		JP 5245993 A	24-09-1993
		US 5389410 A	14-02-1995
		US 5362570 A	08-11-1994
DE 4215609 A	18-11-1993	BR 9301805 A	16-11-1993
		CA 2095908 A	13-11-1993
		EP 0569683 A	18-11-1993
		JP 6023931 A	01-02-1994
		US 5362529 A	08-11-1994
EP 0710539 A	08-05-1996	DE 4439766 C	04-04-1996
		JP 8258079 A	08-10-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01543

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B29C45/00 C08J5/00 C08L75/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B29C C08J 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 542 182 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19. Mai 1993 siehe Seite 5, Zeile 18 - Zeile 19; Anspruch 1 ---	1-12
A	DE 42 15 609 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 18. November 1993 siehe Seite 4, Zeile 26 - Zeile 27; Anspruch 1 ---	1-12
A	EP 0 710 539 A (HOECHST AG) 8. Mai 1996 siehe Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 3; Anspruch 1 -----	1-12

☐ 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Juli 1999	22/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0542182 A	19-05-1993	DE 4137434 A	19-05-1993
		DE 4207125 A	09-09-1993
		CA 2082551 A	15-05-1993
		CA 2082763 A	15-05-1993
		DE 59208069 D	03-04-1997
		DE 59208492 D	19-06-1997
		EP 0546332 A	16-06-1993
		ES 2098422 T	01-05-1997
		ES 2101782 T	16-07-1997
		JP 5220910 A	31-08-1993
		JP 5245993 A	24-09-1993
		US 5389410 A	14-02-1995
		US 5362570 A	08-11-1994
DE 4215609 A	18-11-1993	BR 9301805 A	16-11-1993
		CA 2095908 A	13-11-1993
		EP 0569683 A	18-11-1993
		JP 6023931 A	01-02-1994
		US 5362529 A	08-11-1994
EP 0710539 A	08-05-1996	DE 4439766 C	04-04-1996
		JP 8258079 A	08-10-1996