



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 ⁵ : C09J 109/00, C09K 3/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/03514 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. März 1992 (05.03.92)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; border-right: 1px solid black; padding-right: 10px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01597 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 1991 (23.08.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 27 064.5 27. August 1990 (27.08.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMS-TOGO AG [CH/CH]; Hofstrasse, CH-8590 Romanshorn (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JUD, Kurt [CH/CH]; Im Reben, CH-8585 Schönenbaumgarten (CH). (74) Anwalt: DEUFEL, Paul; Deufel, Hertel, Lewald, Isartorplatz 6, D-8000 München (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding-left: 10px;">(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01597 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 1991 (23.08.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 27 064.5 27. August 1990 (27.08.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMS-TOGO AG [CH/CH]; Hofstrasse, CH-8590 Romanshorn (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JUD, Kurt [CH/CH]; Im Reben, CH-8585 Schönenbaumgarten (CH). (74) Anwalt: DEUFEL, Paul; Deufel, Hertel, Lewald, Isartorplatz 6, D-8000 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01597 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 1991 (23.08.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 27 064.5 27. August 1990 (27.08.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMS-TOGO AG [CH/CH]; Hofstrasse, CH-8590 Romanshorn (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JUD, Kurt [CH/CH]; Im Reben, CH-8585 Schönenbaumgarten (CH). (74) Anwalt: DEUFEL, Paul; Deufel, Hertel, Lewald, Isartorplatz 6, D-8000 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: HEAT-CURABLE RUBBER GLUE AND ITS USE FOR THE CAR BLANK CONSTRUCTION (54) Bezeichnung: WÄRMEHÄRTENDER KAUTSCHUK-KLEBSTOFF UND SEINE VERWENDUNG FÜR DEN AUTOMOBILROHBAU (57) Abstract A thermally stable, heat-curable rubber glue that can be coated by cataphoresis contains an OH-functional polybutadiene, at least a polyfunctional epoxy compound, a sulfur vulcanisation system, graphite powder and if necessary other fillers and additives, as well as modifying tackifying resins. The invention solves the problem of supplying an universally usable heat-curable glue capable of being coated by cataphoresis, which is particularly thermally stable and does not break down even at excessive lacquering temperatures. This glue is particularly useful in the construction of car blanks. (57) Zusammenfassung Die Erfindung offenbart einen temperaturstabilen wärmehärtenden kataphoretisch beschichtbaren Kautschuk-Klebstoff mit einem Gehalt an OH-funktionellem Polybutadien, mindestens einer polyfunktionellen Epoxidverbindung, einem Schwefelvulkanisationssystem sowie Graphitpulver und gegebenenfalls zusätzlichen Füllstoffen und Additiven, sowie modifizierenden Klebrigmacherharzen. Mit der Erfindung wird die Aufgabe gelöst, einen universell verwendbaren, für die kataphoretische Beschichtung geeigneten wärmehärtenden Klebstoff zur Verfügung zu stellen, der insbesondere thermostabil ist und bei überhöhter Lackiertemperatur nicht versagt. Der erfindungsgemässe Klebstoff kann insbesondere im Automobilrohbau eingesetzt werden.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

⁺ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

1

5 WÄRMEHÄRTENDER KAUSCHUK-KLEBSTOFF UND SEINE VERWENDUNG
 FÜR DEN AUTOMOBILROHBAU

Die Erfindung betrifft einen temperaturstabilen,
kataphoretisch beschicht- und wärmehärtbaren Kautschuk-
10 Klebstoff, welcher sich insbesondere als Kleb- und
Dichtstoff in der Automobilindustrie eignet.

Im Karosseriebau der Automobilindustrie werden Kleb-
stoffe für sehr unterschiedliche Anwendungen benötigt.
15 Dabei müssen heute solche Klebstoffe einer Vielzahl von
Anforderungen genügen.

- Sie müssen insbesondere
- Mindestwerte der Zugscherfestigkeit und Bruchdehnung erreichen
 - 20 - bei tiefen und hohen Temperaturen zu härten und
 - ohne Vorgelierung auswaschbeständig gegen Spritzflüssigkeiten sein
 - 25 - auf den verschiedensten, öligen Substraten einwandfrei haften
 - kataphoretisch beschichtbar sein und
 - 30 - einfache Applikation erlauben, d.h. rheologisch stabil und applikationsfreundlich sein, sowie
 - 35 - halogenfrei sein

Die Vielfalt der Anforderungen machte es erforderlich, dass für die verschiedenen Anwendungen verschiedene

- 2 -

1 Produkte eingesetzt werden mussten. Der Stand der Technik wird wiedergegeben durch:

- 5 - EP-PS 0 097 394
- EP-OS 0 309 903
- EP-OS 0 309 904
- EP-OS 0 256 316
- EP-OS 0 318 878
- 10 - DE-PS 3 834 818

10 Keines der beschriebenen Materialien ist in der Lage, die erwähnten Forderungen an die heutigen Applikationen in vollem Umfang zu erfüllen. Ein uneingeschränkter Einsatz desselben Materials für verschiedene Applikationen war
15 somit bisher nicht möglich.

In der DE-PS 3 834 818 wird durch Einsatz OH-terminierter schwefelgehärteter Polybutadiene die Haftung des Klebstoffes auf den metallischen Untergründen gegenüber den
20 Zusammensetzungen auf Basis nichtfunktioneller Polybutadiene, die mit Schwefel bzw. Schwefelverbindungen gehärtet werden, wie in EP-PS 0 097 394 und EP-OS 0 256 316 beschrieben, verbessert. Es hat sich gezeigt, dass ein mittleres Zugscherfestigkeitsniveau von 1,5 MPa nicht
25 überschritten wird (Vergleichsbeispiel 2). Bei überhöhten Temperaturen, den sog. Überbrenntemperaturen, die infolge Stillstand oder unregelmässigem Lauf der Bandstrasse bei Lackieren der Automobil-Rohteile auftreten und bis zu 250°C erreichen können, tritt ein fortschreitender Abbau
30 der Klebstoffeigenschaften durch Blasenbildung auf.

Die gemäss der EP-OS 0 318 878 durch den Einsatz verkappter Diisocyanate zusammen mit OH-terminierten Polybutadienen erreichbaren erhöhten Elastizitäten und
35 Festigkeiten sinken bei 200°C übersteigenden Überbrenntemperaturen ebenfalls, da die Polyurethanvernetzung reversibel ist (Vergleichsbeispiel 4).

- 3 -

- 1 In den europäischen Patentanmeldungen 0 309 903 und 0 309
904 wird die Festigkeit, Haftung und Thermostabilität für
Kautschuk-Kleber durch den Einsatz von Epoxidharz und
Maleinsäureanhydrid, Vulkanisationssystem, zusammen mit
5 flüssigen OH-funktionellen und nicht-funktionellen
Polybutadienen erreicht. Die kataphoretische Beschicht-
barkeit ist jedoch nicht gegeben.

- Heute werden von den Anwendern Produkte verlangt, die
10 sich für die verschiedensten Einsatzzwecke eignen,
selbstverständlich mit allen entsprechenden physika-
lischen Eigenschaften, welche bei der jeweiligen Anwen-
dung gefordert sind.

- 15 Die Aufgabe bestand somit in der Bereitstellung eines
universell verwendbaren, für die kataphoretische
Beschichtung geeigneten wärmehärtenden Klebstoffs für den
Automobilrohbau, der thermostabil ist, d.h. bei über-
höhter Lackiertemperatur nicht versagt.

- 20 Diese Aufgabe wird durch den Kautschuk-Klebstoff gemäss
Anspruch 1 und seine Verwendung gemäss Anspruch 9 gelöst.
Die Erfindung betrifft somit insbesondere bis 250°C
überbrennbare, wärmehärtende Klebstoffe auf Basis OH-
25 terminierter, flüssiger Polybutadiene mit hohem Graphit-
gehalt.

- Polybutadiene mit OH-Endgruppen sind sehr geeignet für
einen doppelten Vernetzungsmechanismus, nämlich erstens
30 für die Vernetzung über die Doppelbindungen mittels
Schwefelvulkanisationssystem und zweitens für die
Vernetzung über die primären OH-Gruppen an den Kettenden
mit der Epoxidverbindung. Erstaunlicherweise ist die
Reaktion mit den Epoxygruppen so effizient und im Gegen-
35 satz zur Isocyanatvernetzung thermisch irreversibel, dass
markante Festigkeitserhöhungen erzielt werden können und
selbst sehr hohe Härtungs- oder Überbrenntemperaturen
nicht zu negativen Erscheinungen führen, sondern die

- 1 vorteilhaften Eigenschaften noch verstärken. Solche
Butadien-Polymere sind handelsübliche Produkte mit einem
Zahlenmittel der Molmassen von ca. 1000 bis 3500 und
OH-Zahlen von 0.7 bis 1.7 meq./g und einem Anteil der
5 trans-Isomeren im Bereich von 60%.

Die beiden Vernetzungsmechanismen, welche sich teilweise
überlagern, lassen sich durch die Differentialkalorime-
trie (DSC) eindeutig belegen.

10

In der nachstehenden Beschreibung beziehen sich die
angegebenen Teile auf 100 Gew.-Teile funktionelles
Polybutadienharz mit funktionellen Hydroxylgruppen im
Bereich von 0.7 bis 1.7 meq/g und Molmassen zwischen etwa
15 1000 und 3500.

Der Einsatz von Polyepoxidverbindungen beschränkt sich
auf geringe Mengenanteile, bevorzugt sind 5 bis 30 Teile,
besonders bevorzugt 10 bis 20 Teile, z.B. von
20 Bisphenol-A-Diglycidyläther, Tetraglycidyl-isocyanurat
und/oder Hexahydrophthalsäurediglycidylester welche
durch den Zusatz von 20 bis 50 Teilen eines Klebrigma-
cherharzes, z.B. auf Basis von butyliertem Terpenphenol-
harz, modifiziert sein können, wodurch die rheologischen,
25 sowie die Zähigkeits- und Festigkeitseigenschaften
verbessert und kohäsive Bruchbilder erreicht werden.

Polybutadien und Epoxidverbindungen sind dabei in einem
Äquivalenz-Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1:0.5
30 bis 1:1.5, vorzugsweise von 1:0.9 bis 1:1.1, enthalten.

Selbstverständlich können andere geeignete Epoxid- und
Terpenphenolharze zum Einsatz gelangen oder weitere
ungesättigte Polymere, wie zum Beispiel Polyoctenamer
35 oder LIR (liquid isoprene rubber), zugemischt werden.
Selbst Voraddukte von funktionellen, ungesättigten
Kautschuken mit Epoxiden können als verstärkende, reak-
tive Komponente mitverwendet werden.

- 5 -

- 1 Die Vulkanisations- oder Härtersysteme, von denen 3 bis
35 Gew.- Teile, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-Teile, verwendet
werden, sind vorzugsweise aus Schwefel und
handelsüblichen schwefelorganischen Härterverbindungen
5 aus der Gruppe Thiocarbamate, Thiuramdisulfide,
Thioharnstoffe, Thiazole, Thioguanidine im Mengenver-
hältnis 1:0,4 bis 1:1 zusammengesetzt.

- Die elektrophoretische Beschichtbarkeit als Voraussetzung
10 für eine noch bessere Bewitterungsbeständigkeit wird
durch eine weitere, wesentliche Komponente in der
erfindungsgemässen Kautschuk-Klebstoff Zusammensetzung,
das Graphitpulver, erreicht, welches in erster Linie die
Oberflächenleitfähigkeit des Produktes im Nasszustand so
15 verändert, dass die elektrophoretische Lackierung über
den applizierten Klebstoff gezogen werden kann. Anderer-
seits können die rheologischen Eigenschaften, d.h. der
Verlauf, der Abriss und die Pumpbarkeit optimal
beeinflusst, abgestimmt und die störende Blasenbildung
20 durch hohe Temperaturen vermieden werden.

- Überraschenderweise ist der Einfluss des Graphits, dessen
Anteil in den erfindungsgemässen Klebstoffen immerhin 50
bis 200 Teilen, bevorzugt 75 bis 100 Teile, beträgt, auf
25 die Festigkeit im ausgehärteten Zustand nicht festzu-
stellen. Die Zugscherfestigkeiten mit etwa 2.5 MPa und
die Dehnungen von ca. 60 - 70%, entsprechen den heutigen
Anforderungen der Automobilindustrie voll.

- 30 Als Füllstoffe werden bevorzugt mineralische, wie
Calciumcarbonat, Calciumoxid, Zinkoxid usw. in Mengen von
50 bis 200 Gew.-Teilen, bevorzugt 100 bis 150
Gew.-Teilen, oft gemischt mit weiteren Hilfstoffen wie
z.B. Alterungsschutzmittel oder Pigmenten, eingesetzt.

- 35 Damit ist die erfindungsgemässe Kautschuk-Klebstoff-Zu-
sammensetzung im Temperaturbereich von 150° bis 250°C,
bevorzugt von 160° bis 230°C uneingeschränkt anwendbar,

- 6 -

- 1 was vergleichsweise für Systeme des Standes der Technik
nicht in diesem Umfang möglich ist.

- Die erfindungsgemässe Kautschuk-Klebstoff-Zusammensetzung
5 mit hohem Graphitanteil erfüllt somit die Aufgabenstellung, d.h. die Kombination von hoher Festigkeit und
Dehnung über einen weiten Temperaturbereich, der auch
stark überhöhte Temperaturen umfasst, was mit dem Zusammenwirken der zwei beschriebenen Vernetzungsmechanismen
10 gedeutet wird, mit optimaler Haftung auf allen bekannten
Automobilsubstraten, günstigen rheologischen Applikationseigenschaften bei Verarbeitungstemperaturen bis 70°C,
mit optimaler Lagerstabilität und der
Lackierungsfähigkeit im Kataphorese-Tauchbad und ist
15 damit für die Verwendung zur Herstellung von Kleb- und
Dichtstoffen im Automobilrohbau bestens geeignet.

- In den folgenden Beispielen werden Resultate mit und ohne
Doppel-Vernetzungsmechanismus dargelegt. Die Werte geben
20 Gewichtsteile wieder. Die Beispiele haben illustrativen
Charakter, sind also nicht als limitierend zu betrachten.

- 7 -

1 Tabelle 1BEISPIELE

(ANGABEN IN GEWICHTSTEILEN)

5	Komponenten	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
			analog	analog	analog
			DE 3834818	EP 0309904	EP 0318878

10	POLYÖL 130 ²	---	---	100	---
	POLY-BD R-45 HT ¹	100	100	---	100
	DER 330 ³	17.9	---	17.9	---
	IPDI-Addukt BF 1540 ¹¹	---	---	---	13.4
	KW 11 ⁴	37.3	37.3	37.3	37.3
15	KS 44 ⁵	89.5	89.5	89.5	89.5
	Calciumcarbonat	116.4	116.4	116.4	116.4
	Calciumoxid	23.9	23.9	23.9	23.9
	Zinkoxid	6.0	6.0	6.0	6.0
	Schwefel ⁶	16.4	16.4	16.4	16.4
20	VULKAZIT DMC ⁷	6.0	6.0	6.0	6.0
	VULKAZIT LDBC ⁸	0.56	0.56	0.56	0.56
	THIURAM C ⁹	0.37	0.37	0.37	0.37
	VULKANOX CS ¹⁰	3.3	3.3	3.3	3.3

- 25 (1) Ungesättigtes, funktionelles Polybutadienharz/ATOCHEM.
 (2) Ungesättigtes Polybutadienharz/HÜLS.
 (3) Epoxidharz (Bisphenol-A-Diglycidyläther, Äquivalentgewicht ca. 190/DOW CHEMICAL.
 (4) Klebrigmacherharz/Terpenphenolharz/Verkaufsgesellschaft für
 30 Teererzeugnisse m.b.H.
 (5) Graphitpulver/LONZA.
 (6) RHENOCURE S 90-20/RHEIN-CHEMIE
 (7) Benzothiazyl-disulfid/BAYER.

- 8 -

- 1 (8) Zink-dibutyldithiocarbamat/BAYER.
 (9) Thiuram-disulfid/BAYER.
 (10) Alterungsschutzmittel/BAYER.
 (11) Verkapptes Diisocyanat/HÜLS (mit Verhältnis der funktionellen
 5 Gruppen OH:NCO=1:0.6)

Tabelle 2

10

ZUGSCHER-FESTIGKEITEN (MPa) BEI VERSCHIEDENEN EINBRENNTEMPERATUREN
UND 30 MINUTEN EINBRENNDAUER

	Einbrenntemperaturen	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
15	160°C	1.6	1.4	0.3	2.0
	170°C	1.9	1.2	0.7	2.3
	180°C	2.4	1.2	1.0	2.1
	190°C	2.7	1.3	1.2*	1.0*
20	200°C	2.5	1.3	1.2*	0.9*
	210°C	2.5	1.4*	0.8*	
	220°C	2.3	1.3*	0.7*	0.6*
	230°C	2.3	1.3*	0.5*	

25

* Blasenbildung

Tabelle 3

30

BRUCHDEHNUNGEN (%) BEI VERSCHIEDENEN EINBRENNTEMPERATUREN
UND 30 MINUTEN EINBRENNDAUER

	Beisp.	160°C	170°C	180°C	190°C	200°C	210°C	220°C
35	1	45	68	65	65	58	50	40
	4			50				

1 Testkonditionen: Die Zugscherprüfungen wurden nach der für
Peugeot/Citroën/Talbot gültigen PSA-Norm D 41 1108
durchgeführt. Die Bleche für die Zugscherprüfungen
haben folgende Dimensionen: 25x100x0.75mm, die
5 Überlappung 20mm und die Dicke 2mm. Die
Abzugsgeschwindigkeit beträgt 10mm/min, die
Temperatur 23°C.

10 Die Bruchdehnungen wurden anhand der DIN-Norm
53455 bestimmt.

- Figur 1: DSC-Kurven von Beispiel 1 und 3.

15 Figur 1 zeigt den DSC-Kurvenverlauf einer doppelten
Vernetzungsreaktion (1) mit Vulkanisation durch Schwefel (2) und
Epoxid/OH-Gruppen-Reaktion (3) an einem Kautschuk-Kleber gemäss
Beispiel 1 und im Vergleich den Kurvenverlauf bei einfacher
Vulkanisation (4) durch Schwefel (2) an einem
20 nichterfindungsgemässen Kautschuk-Kleber gemäss Beispiel 3. Die
Kurven wurden mit einem Gerät der Fa. Mettler mit 15°C/min
Aufheizrate aufgenommen, wobei die exotherme Leistungsaufnahme in
Watt pro Gramm und die Temperatur in Grad Celsius angegeben wird.

1

PATENT-ANSPRÜCHE

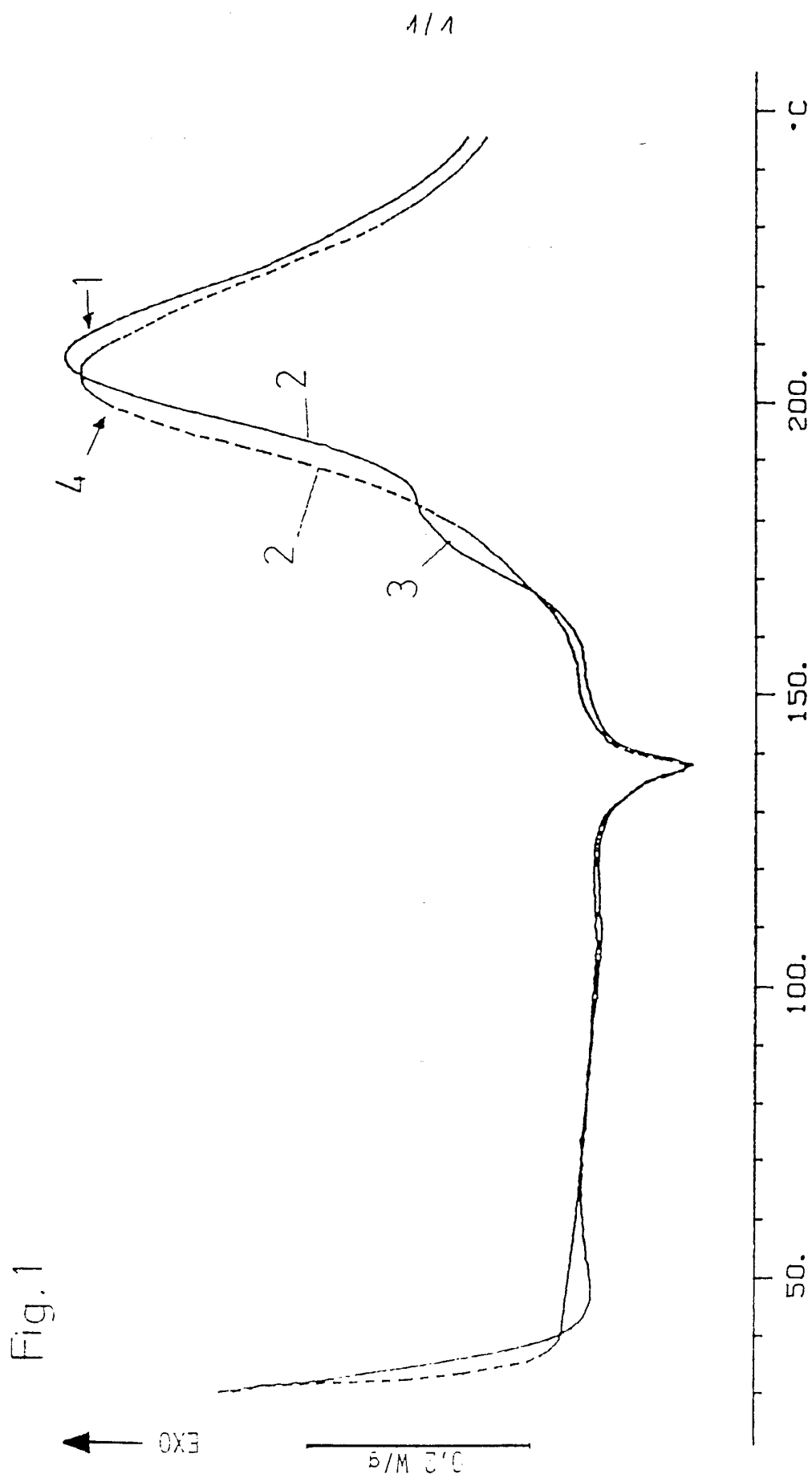
1. Wärmehärtender, kataphoretisch beschichtbarer
Kautschuk-Klebstoff
5 aus a) OH-funktionellem Polybutadien
b) mindestens einer polyfunktionellen
Epoxidverbindung
c) einem Schwefelvulkanisationssystem
d) Graphitpulver
10 und zusätzlichen Füllstoffen und Additiven sowie
modifizierenden Klebrigmacherharzen.
2. Wärmehärtender, kataphoretisch beschichtbarer
Kautschuk-Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch
15 gekennzeichnet, dass er aus
a) 100 Gewichtsteilen OH-funktionellem Polybutadien mit
einem Zahlenmittel der Molmasse von ca. 1000 bis
3500 und OH-Zahlen von 0.7 to 1.7 meq./g
b) 5 bis 30 Gewichtsteilen mindestens einer
20 polyfunktionellen Epoxidverbindung
c) 3 bis 35 Gewichtsteilen eines
Schwefelvulkanisationssystems aus Schwefel und
mindestens einem üblichen Vulkanisationsbe-
schleuniger im Verhältnis 1:0,4 bis 1:1
25 d) 50 bis 200 Gewichtsteilen Graphitpulver und
e) 50 bis 200 Gewichtsteilen üblichen, insbesondere
mineralischen Füllstoffen und gegebenenfalls
weiteren Additiven, besonders Stabilisatoren
f) 20 bis 50 Gewichtsteilen Klebrigmacherharzen
30 besteht.
3. Wärmehärtender Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2 dadurch
gekennzeichnet, dass Polybutadien und Epoxidver-
bindungen in Mengen entsprechend einem Äquivalenz-
35 Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1 : 0.5 bis
1 : 1.5, vorzugsweise 1 : 0.9 bis 1 : 1.1 enthalten
sind.

- 11 -

- 1 4. Wärmehärtender Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxide aus der von
Bisphenol-A-Diglycidyläther, Tetraglycidyl-isocyanurat,
Hexahydrophthalsäurediglycidylester gebildeten Gruppe
5 ausgewählt sind.
5. Wärmehärtender Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, dass das Schwefelvulkanisat-
ions system aus einem Gemisch aus Schwefel und
10 organischen Schwefelverbindungen wie Thiocarbamaten,
besonders Alkyl-dithiocarbamat, Disulfiden, besonders
Thiuramdisulfid, Thioharnstoffen oder Thiazolen,
besonders Thiazyldisulfid besteht.
- 15 6. Wärmehärtender Klebstoff nach Anspruch 5, dadurch
gekennzeichnet, dass er Schwefel und
Vulkanisationsbeschleuniger in Gewichtsverhältnissen
von 1 : 0.4 bis 1 : 1 enthält.
- 20 7. Wärmehärtender Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, dass er auf 100 Gewichts-
teile Hydroxylgruppen enthaltendes Polybutadien, 10 bis
25 Gewichtsteile Schwefel und Vulkanisationsbe-
schleuniger, sowie 75 bis 100 Gewichtsteile Graphit und
25 100 bis 150 Teile Füllstoffe, Pigmente und/oder Hilfs-
stoffe besonders Alterungsschutzmittel und gegebenen-
falls zur Modifizierung Klebrigmacherharze enthält.
- 30 8. Wärmehärtender Klebstoff nach Anspruch 7, dadurch
gekennzeichnet, dass die Klebrigmacherharze auf der
Basis von Terpenphenolharzen beruhen und 20 bis 50
Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile
Hydroxylgruppen enthaltendes Polybutadien, sind.
- 35 9. Wärmehärtender Klebstoff nach einem der voranstehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Klebrigmacherharze Harze auf Basis des butylierten
Terpenphenolharzes sind und weitere ungesättigte

- 12 -

- 1 Polymere oder Voraddukte von ungesättigten funktionellen Kautschuken mit Epoxid enthalten können.
 10. Verwendung des Kautschuk-Klebstoffs gemäss einem der voranstehenden Ansprüche zur Herstellung von Kleb- und Dichtstoffen für den Automobilrohbau.
- 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01597

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 09 J 109/00, C 09 K 3/10		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 09 J; C 09 K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	GB, A, 2174994 (NISSAN MOTOR CO LTD) 19 November 1986, see page 1, line 15 - line 24; page 2, line 5 - line 7; page 2, line 13 - line 15	1,10
A	—	2-9
A	EP, A1, 0309903 (PPG INDUSTRIES, INC.) 5 April 1989, see page 1, line 28 - line 33; page 1, line 5 - page 2, line 1	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
11 November 1991 (11.11.91)	26 November 1991 (26.11.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/01597

SA 50376

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 27/09/91
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 2174994	19/11/86	JP-A- 61250070	07/11/86
<hr/>			
EP-A1- 0309903	05/04/89	JP-A- 1096210	14/04/89
		US-A- 4861833	29/08/89

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/01597

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁵		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 C 09 J 109/00, C 09 K 3/10		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	C 09 J; C 09 K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	GB, A, 2174994 (NISSAN MOTOR CO LTD) 19 November 1986, siehe Seite 1, Zeile 15 - Zeile 24; Seite 2, Zeile 5 - Zeile 7; Seite 2, Zeile 13 - Zeile 15	1,10
A	--	2-9
A	EP, A1, 0309903 (PPG INDUSTRIES, INC.) 5 April 1989, siehe Seite 1, Zeile 28 - Zeile 33; Seite 1, Zeile 5 - Seite 2, Zeile 1	1-10
	--	

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. November 1991		26. 11. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 5px;">M. PEIS</div>

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/01597

SA 50376

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 27/09/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 2174994	19/11/86	JP-A- 61250070	07/11/86
EP-A1- 0309903	05/04/89	JP-A- 1096210	14/04/89
		US-A- 4861833	29/08/89

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