

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Juni 2005 (02.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/049700 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 5/18**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/011116
- (22) Internationales Anmeldedatum:
5. Oktober 2004 (05.10.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 54 339.2 20. November 2003 (20.11.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYERISCHE JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG** [DE/DE]; Sanderring 2, 97070 Würzburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PRÖBSTLE, Hartmut** [DE/DE]; Droste-Hülshoff-Str. 28, 86157 Augsburg (DE). **WIENER, Matthias** [DE/DE]; Triebweg 7, 97711 Rothhausen (DE). **FRICKE, Jochen** [DE/DE]; Paul-Ehrlich-Str. 32, 97218 Gerbrunn (DE). **SCHLIERMANN, Thomas** [DE/DE]; Herrngasse 9, 97241 Oberpleichfeld (DE). **REICHENAUER, Gudrun** [DE/DE]; Würzburgerstr. 28, 97218 Gerbrunn (DE).
- (74) **Anwalt: BEHNISCH, Werner**; Reinhard, Skuhra, Weise & Partner Gbr, Friedrichstr. 31, 80801 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) **Title:** POLYMER BONDED FUNCTIONAL MATERIALS

(54) **Bezeichnung:** POLYMERGEBUNDENE, FUNKTIONALE WERKSTOFFE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing composite polymer materials consisting of a polymer matrix, preferably composed of polytetrafluoroethylene (PTFE), into which a particulate material with a specific function is incorporated. The invention also relates to composite polymer materials and to their specific applications.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerverbundstoffen, bestehend aus einer Polymermatrix, vorzugsweise aufgebaut aus Polytetrafluorethylen (PTFE), in die ein teilchenförmiges Material bestimmter Funktionalität eingebunden ist. Daraus abgeleitete Polymerverbundstoffe und deren spezifische Anwendungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.



WO 2005/049700 A1

Polymergebundene, funktionale Werkstoffe

Gebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerverbundstoffen, bestehend aus einer Polymermatrix, vorzugsweise aufgebaut aus Polytetrafluorethylen (PTFE), in die ein teilchenförmiges Material bestimmter Funktionalität eingebunden ist. Daraus abgeleitete Polymerverbundstoffe und deren spezifische Anwendungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Stand der Technik

Bezüglich Polymerfolien, z.B. für den Einsatz in Batterien, bestehen zahlreiche Veröffentlichungen, nach denen in unterschiedlichen Techniken eine hochvernetzte Polymerstruktur aufgebaut wird. Ein entscheidender Schritt innerhalb dieser etablierten Verfahren ist das Ausüben starker Scherkräfte auf Polymerpartikel, was zu einer deutlichen Streckung der sphärischen Polymerpartikel in langgezogene Fäden und deren Vernetzung zu einem 3-dimensionalen Netzwerk führt (Fibrillierung).

Die US-Patente 3,556,161 und 3,890,417 beschreiben die Herstellung von reinen, freistehenden und porösen Teflonfolien. Eine Paste wird dabei vorzugsweise aus Teflonpulver, Lösungsmittel und Metallpulvern oder Salzen, die im Lösungsmittel unlöslich sind und leicht wieder entfernt werden können, angerührt, verknetet, und schließlich zu einer Folie ausgerollt. Anschließend wird die Folie einmal gefaltet, bzgl. der Vorzugs(roll-)richtung um 90° gedreht und wieder unter Druckanwendung ausgerollt. Dabei kann zur Einstellung der Enddicke der Abstand der Rollen nach jedem Prozess verringert werden. Der Falt-/ Dreh-/ Ausrollvorgang wird mehrmals wiederholt, bis eine vernetzte Struktur aus Polymerfäden aufgebaut ist. Die Faltung und anschließende Drehung um 90° innerhalb des Rollprozesses führt zu einer ausgeprägten biaxialen Scherung der Polymerpartikel und Fibrillierung des gesamten Netzwerkes. Zum Schluss wird das Netzwerk durch Sintern oberhalb der Schmelztemperatur des Polymers gefestigt (US 3,556,161) und das die Scherung

unterstützende Metall-/Festkörperpulver chemisch oder physikalisch herausgelöst. Schlussendlich liegt ein reines Polymernetzwerk vor.

Diese Methode zur Herstellung reiner PTFE-Membranen wird in den Patenten US 3,898,099 und US 4,556,618 auf Verbundstoffe übertragen, die elektrochemisch aktives Material im Teflonnetzwerk einbinden und als Batterieelektroden verwendet werden können. Zur Unterstützung des Fibrillierungsprozesses geht dabei dem Kalt-/Rollprozess ein intensives Mahlen des Teflon-/Pulvergemisches in Mühlen (shear mixing) oder Extrudern voraus, das zu einer Art „Vor fibrillierung“ des Teflon-/Pulvergemisches führt. Ein anschließender, kombinierter Kalt-/Rollprozess nach obiger Beschreibung überführt den Teig in einen stabilen freistehenden Verbund. Die Einstellung der Porosität der Elektrode geschieht nach etablierten Verfahren über das Abdampfen von Flüssigkeiten, die vor dem Kaltprozess dem Teig zugeführt wurden, nach dem Herstellungsprozess.

Die stark fibrillierten Mischungen nach dem Scher-Mahl-Prozess können auch direkt und ohne den beschriebenen Kalt-/Rollprozess zu freistehenden Elektroden ausgerollt werden. Im Gegensatz zur Herstellung polymergebundener funktionaler Matten durch die Verwendung kombinierter Kalt-/Rollprozesse, die aufgrund der biaxialen Auslegung der Scherprozesse in batch-Prozessen stattfindet, kann dieses direkte Auswalzverfahren im kontinuierlichen Verfahren eingesetzt werden. Oft wird zur Unterstützung der mechanischen Eigenschaften dieser direkt aufgetragenen Folien, die geringer sind im Vergleich zur exzessiven Scherung/Fibrillierung bei wiederholten Kalt-/Rollprozessen, ein thermischer Sinterschritt angewendet. Beispiele für diese Verfahren sind in den US-Patenten 4,354,958, 4,379,772 und 6,335,857 beschrieben.

Nachteilig bei den bisher eingesetzten Verfahren ist die erhöhte Temperatur, die zur Verarbeitung bzw. zum Erreichen eines guten Ergebnisses nötig ist. Des Weiteren kann kein Verbundstoff mit einer sehr hohen Dichte erstellt werden, da das im Verarbeitungsprozess vorliegende Lösungsmittel eine weitere Kompression verhindert.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, freistehende polymergebundene Matten in einem Kaltformverfahren herzustellen, die unter Anwendung geringer Prozessdrücke optimierte

Eigenschaften bezüglich ihrer Funktionalität und mechanischen Eigenschaften aufweisen. Dabei ist für das Verfahren keine erhöhte Temperatur nötig. Auch eine dem Auswalzen vorhergehende Verarbeitung, wie z.B. das Mahlen der Mischung, ist nicht erforderlich.

Diese Aufgaben werden durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Besondere Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Eigenschaften der Folie werden erreicht, indem gezielt eine bimodale Partikelgrößenverteilung zwischen Polymerpartikel und Scherpartikel eingesetzt wird. Dadurch werden die Scherkräfte auf die Polymerpartikel erhöht und die Fibrillierungseigenschaften verbessert. Unter Einsatz geringer Prozessdrücke während eines Falt-/Rollverfahrens kann ein hochfibrilliertes Netzwerk aufgebaut werden, ohne daß zusätzliche, stabilisierende Sinterschritte nötig sind.

Eine hohe Packungsdichte des aktiven, funktionalen Materials im Polymerverbund kann über eine kontinuierliche Trocknung des Verbundes bereits während der Scherungs-/Fibrillierungsprozesse eingestellt werden. Die zu verarbeitende Masse wird dabei zur einfacheren Handhabung während der ersten Prozessschritte in den ersten Falt-/Rollsschritten gezielt befeuchtet und dann bei bestehender, ausreichender Stabilität während des Scherprozesses durch feuchtigkeitsabsorbierende Methoden gezielt getrocknet. Dadurch verringert sich der Anteil an inkompressibler Flüssigkeit im Verbund und es können Folien mit höherer Packungsdichte bzw. geringerer Porosität aufgebaut werden im Vergleich zu etablierten Verfahren, bei denen erst nach der Herstellung die Matte getrocknet wird. Im Falle von z. B. Batterieelektroden führt dies zu einer hohen Energiedichte; im Falle von z.B. Sorptionsfolien, die aus Aktivkohle aufgebaut sind, zu einem hohen volumetrischen Adsorptionsvermögen; im Falle von z.B. Folien zur elektrostatischen Abschirmung zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit im Verbund.

Das neue Verfahren kann auch eingesetzt werden, um eine völlig neue Form der Graphit-Verbundmatte herzustellen. Durch die mechanischen Kräfte während des Fibrillierens wird eine Umformung der Graphit-Kristallitstruktur bewirkt. Diese Struktur wirkt sich beim Einsatz als Interkalationselektrode für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Akkumulatoren positiv auf die Lade/Entladeeigenschaften aus.

Die vorliegende Erfindung betrifft die nachfolgenden Aspekte und Ausführungsformen:

Ein erster Aspekt betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerverbundstoffen, hergestellt aus einem oder mehreren Scherstoffen, Werkstoffen und scherbaren Polymerpartikeln, wobei die Polymerpartikel einen Anteil von 0,1 - 20 Gew.-% an der Gesamtmasse des Endproduktes aufweisen, und wobei das Größenverhältnis von Scherstoff zu Polymerpartikel von 5:1 bis 2000:1 beträgt, mit den folgenden Schritten: Bereitstellen ein oder mehrerer Scherstoffe, Werkstoffe und Polymerpartikeln; Dispergieren der Stoffe in einem Lösungsmittel zu einem Teig; intensives Vermengen des erhaltenen Teiges; Auswalzen des Teiges zu einer Matte; ein- oder mehrmaliges Falten der so erhaltenen Matte und Auswalzen in einem Winkel zwischen 45° und 135°, vorzugsweise 90° (senkrecht), zur jeweils vorhergehenden Walz-/Vorzugsrichtung.

Die besondere Stabilität der Folie wird erreicht, indem gezielt eine bimodale Partikelgrößenverteilung zwischen Polymerpartikel und Scherpartikel eingesetzt wird. Die Scherpartikel des Scherstoffes werden während des Prozesses von den gescherten Polymerpartikeln umspinnen. Dadurch wird ein fibrilliertes Netzwerk, das den gesamten Verbund zusammenhält, hergestellt. Die Polymerpartikel müssen dazu scherbar bzw. inelastisch verformbar sein. Eine Quervernetzung der einzelnen Stränge ist nicht nötig. Die Polymerpartikel müssen daher nicht durch Kondensation oder andere Polymerisationsarten quervernetzbar sein.

Der Anteil an Polymer an der Gesamtmasse der Folien liegt im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 15 Gew.-% und noch bevorzugter im Bereich von 5 bis 10 Gew.-%.

Die Größenverteilung der Scherpartikel und der Polymerpartikel ist essenziell für die Erfindung. Es muß eine bimodale Partikelverteilung vorliegen. Durch diese bimodale Verteilung werden die Scherkräfte erhöht und die Fibrillierungseigenschaften verbessert. Unter Einsatz geringer Prozessdrücke kann während eines Falt-/Rollverfahrens ein hochfibrilliertes Netzwerk aufgebaut werden, ohne daß zusätzliche, stabilisierende Sinterschritte nötig sind. Das Größenverhältnis von Scherstoff zu Polymerpartikel liegt zwischen 5:1 und 2000:1, bevorzugt zwischen 10:1 und 500:1, noch bevorzugter zwischen 15:1 und 100:1.

Die Stoffe werden in einem Lösungsmittel zu einem Teig dispergiert. Das Lösungsmittel erleichtert eine homogene Mischung aller beteiligter Stoffe und eine Adsorption des Polymers an die Scher-/Werkstoffpartikel. Das Lösungsmittel darf die beteiligten Stoffe nicht verändern. Geeignet hierfür sind unter anderem Wasser und C₁-C₈-Alkohole, verzweigt oder geradkettig. Der entstandene Teig sollte kein überschüssiges Lösungsmittel mehr enthalten und leicht in einer Knetmaschine oder Walze zu verarbeiten sein. In einer Ausführungsform kann überschüssiges Lösungsmittel in dem Gemisch durch einen Papierfilter z.B. unter Einsatz einer Wasserstrahlpumpe abfiltriert werden. Der feuchte Teig kann anschließend geknetet werden. Dieser Teig kann dann zu einer Matte ausgerollt werden. Es entsteht eine flache, zusammenhängende Teigfolie. Zur weiteren Verarbeitung wird die Matte z.B. in der Mitte gefaltet, übereinandergelegt, zur Vorzugs(roll-)richtung um einen Winkel zwischen 45° und 135°, vorzugsweise um 90° (senkrecht), gedreht und wieder ausgerollt. Als die Vorzugs(roll-)richtung wird die Ausrollrichtung des vorangegangenen Ausrollvorgangs verstanden. Der Falt-/Rollprozess kann mehrere Male wiederholt werden. Die Schichthöhe kann während des Auswalzens kontinuierlich oder in Schritten verringert werden, bis die endgültige gewünschte Foliendicke erreicht ist. Die Endkomprimierung der Matte kann unter weiteren Falt-/Rollschritten z.B. auf einer mechanischen 2-Walzenapparatur stattfinden, deren Walzenabstand auch kontinuierlich verringert werden kann.

In einer Ausführungsform sind die Scherstoffe Pulver mit einer Partikel-/Agglomeratgröße von >1 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 1 mm, besonders bevorzugt zwischen 2 µm und 800 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 µm und 500 µm. Die Polymerpartikel weisen eine Größe von <1 µm, vorzugsweise zwischen 50 nm und 1 µm, besonders bevorzugt zwischen 100 nm und 900 nm auf. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel sind der oder die Werkstoff(e) identisch mit dem/den Scherstoff(en), wobei das oben definierte Größenverhältnis jeweils zu berücksichtigen ist. Der Scherstoff kann allerdings auch von dem Werkstoff verschieden sein.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel sind die Polymerpartikel aus Polytetrafluorethylen (PTFE) hergestellt. Es eignen sich aber auch andere Polymere, die sich gut scheren bzw. inelastisch verformen lassen, für die Herstellung der Werkstoffmatten nach dieser Schrift. Geeignet sind hier Polymere, die keine Reaktionen wie eine Quervernetzung eingehen, sei es durch Kondensation oder andere Polymerisationsarten oder Quervernetzer.

Ein großer Vorteil des Verfahrens ist die Durchführbarkeit bei gemäßigten Temperaturen im Bereich von 15°C bis 40°C, bevorzugt bei Umgebungstemperatur. Hierdurch entfällt der Bedarf nach einem Erwärmungsschritt (z.B. Sintern), der einerseits einen erhöhten Energiebedarf mit sich bringt und andererseits die Gruppe der einsetzbaren Polymerpartikel verkleinert.

In einem Ausführungsbeispiel kann die Dicke der Matte während des Auswalzens kontinuierlich oder in Schritten nach jeweils mehreren Falt-/Rollschritten bei einer konstanten Dicke verringert werden. Die untere Grenze dafür liegt bei etwa 50 nm, wobei bei geeigneter Prozeßoptimierung auch kleinere Dicken realisierbar sind. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, während des Auswalzens Teile des Lösungsmittels zu entfernen und somit eine Folie mit höherer Packungsdichte bzw. geringerer Porosität herstellen zu können. Zu Beginn des Prozesses wird die Matte mit dem Lösungsmittel leicht befeuchtet, um eine leichtere Verarbeitbarkeit zu erreichen. Das Lösungsmittel ist nicht oder nur in ganz geringem Maße komprimierbar. Daher wird die Matte komprimiert und dichter gepackt, wenn während des Auswalzens Teile des Lösungsmittels entfernt werden können. Dies kann durch Auflegen eines lösungsmittelabsorbierenden Stoffes während des Walzens geschehen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der lösungsmittelabsorbierende Stoff ein Papiertuch.

In einer Ausführungsform ist ein Scherstoff und/oder ein Werkstoff LiMnO_2 -Spinell, Graphitpulver, Aktivkohle oder Quarzsand. In einer weiteren Ausführungsform wird zu dem oder den Scherstoff(en) derselbe Stoff oder ein anderer als Werkstoff in einer Partikelgröße $< 1 \mu\text{m}$, bevorzugt zwischen 50 nm und $1 \mu\text{m}$, zugegeben. In einer vorteilhaften Ausführungsform ist sowohl der Scherstoff wie auch der Werkstoff Graphit. Durch die auftretenden Scherkräfte wird die Kristallstruktur während der Bearbeitung derart verändert, dass die entstandenen Matten bevorzugt als Interkalationselektrode für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt werden können.

In einem zweiten Aspekt liefert die Erfindung einen Polymerverbundstoff, der nach einem obigem Verfahren herstellbar ist.

In einem dritten Aspekt der Erfindung kann der Polymerverbundstoff als Energiespeicher, insbesondere als Anode (Interkalationselektrode) und als Kathode für wiederaufladbare Lithium-Ionen Akkumulatoren, als Luftfilter oder Feuchtigkeitsabsorber im Automobilbereich, als Membran, als Textilie, als Schutzkleidung z.B. als Aktivkohlebeschichtung für ABC-Schutzkleidung oder zur Schweißabsorption z.B. als Schuheinlage, als Werkstoffverbundmaterialie, als Katalysatorträger, als Sorptionsfolie, als Diffusionselektrode, als elektrostatische Abschirmung, als Dichtungsfolie, als Folie zur Erzeugung von Lichtstreuung oder mit piezoelektrischem Pulver als Werkstoff als Schalter eingesetzt werden.

Entscheidende Voraussetzung für die Realisierbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Vorliegen der beiden Hauptkomponenten, dem Polymer und funktionales Material oder Scherpartikel, in Teilchenform, wobei eine bimodale Partikelgröße der Komponenten vorliegen muss in der Art, dass die Ausdehnung der Scherteilchen wesentlich größer als die der Polymerpartikel ist. Die durch den Walzvorgang ausgeübten lokalen Kräfte auf die Polymerpartikel sind bei größeren Scherpartikeln größer - mit deutlich anisotroper Vorzugsrichtung. Dagegen verteilen sich bei kleinen Scherpartikeln die Kräfte isotrop über das Gemisch/Polymer mit geringer anisotroper Scherwirkung. Dies führt zu einer geringeren Fibrillierung bzw. anisotropen Dehnung des Polymers. Die Verwendung einer bimodalen Partikelstruktur führt daher bereits in einem Kaltformverfahren zum Auftreten starker Scherprozesse und damit zu einer starken Fibrillierung der eingebundenen Polymerpartikel, wodurch dreidimensionale, gummiartige, funktionale Matten hergestellt werden können. Im Ausführungsbeispiel 1 kann der Einfluss der Größe der Scherpartikel auf die Stabilität der Matte nachvollzogen werden. Sind die Scherpartikel zu klein, so kann keine stabile Matte hergestellt werden. Werden dagegen größere Partikel beigemischt, wird die Stabilität der Matte deutlich erhöht. Insbesondere bei der Verwendung von Graphiten führt das beschriebene Scheren zu einer Modifikation der graphitischen Kristallitstruktur, wodurch sich die Speichereigenschaften des funktionalen Graphits bei Verwendung als Lithiuminterkalationselektrode signifikant verbessern (siehe Ausführungsbeispiel 2).

Durch die Herstellung mechanisch stabiler, abriebfester Verbundwerkstoffe und Matten anhand des beschriebenen Verfahrens wird eine hohe Funktionalität des aktiven integrierten Materials durch die offenporige und damit gut zugängliche Struktur gewährleistet. Beispielhafte Anwendungen dieser Matten sind elektro-, optisch-, mechanisch- oder

chemisch-aktive Folien, wie z.B. Elektroden für Batterien (Ausführungsbeispiele 3 und 4), elektrostatische Abschirmungen, Sorptionsfolien für Flüssigkeiten/Gase, Diffusionselektroden für Brennstoffzellen und Katalysatorträger.

Die Erfindung wird nachfolgend durch die folgenden Figuren und Beispiele veranschaulicht:

Figurenbeschreibung

Fig. 1: Zerreißspannung unterschiedlicher Aktivkohle/PTFE-Matten nach Ausführungsbeispiel 2 in Abhängigkeit von der Anzahl der Faltungen während des Herstellungsprozesses und dem relativen Gehalt an bimodaler Partikelverteilung.

Fig. 2: Rem Aufnahme der Aktivkohle 2+1 -Verbundmatte aus Ausführungsbeispiel 2. Die Fasern gehen aus stark gescherten PTFE-Partikeln hervor. Grobe Partikel: Aktivkohle 2. Feine Agglomerate: Aktivkohle 1.

Fig. 3: Rem Aufnahme des verwendeten, losen Graphitpulvers aus Ausführungsbeispiel 3.

Fig. 4: Rem Aufnahme der Graphit/PTFE-Verbundmatte aus Ausführungsbeispiel 3.

Beispiele:

Ausführungsbeispiel 1

Polymergebundene Quarzmatte: 10g Quarzsand (Mikrosil und Sigrano Silbersand) der Firma Euroquarz unterschiedlicher Körnung wird mit 20 Gew.% PTFE in Form wässriger PTFE-Dispersion (PTFE-Partikelgröße ca. 200 nm) und ca. 100ml destilliertem Wasser unter Rühren in einem Becherglas ca. 10 Minuten gemischt. Überschüssiges Lösungsmittel in dem Gemisch wird durch einen Papierfilter unter Einsatz einer Wasserstrahlpumpe abfiltriert. Der feuchte, abfiltrierte Teig wird anschließend ca. 2 Minuten lang manuell geknetet und dann manuell mit einer Glasrolle auf einer Glasplatte zu einer 2 mm dicken Matte ausgerollt. Die Matte wird in der Hälfte gefaltete, übereinandergelegt, um 90⁰ gedreht und wieder ausgerollt. Der Fold-/Rollprozess wird 5 mal bei einer Schichthöhe von 2 mm durchgeführt. Anschließend wird die Schichthöhe über das Verringern der Abstandplatten zwischen Glasplatte und Glasrolle verringert und der Fold-/Rollprozess 5 mal auf einer Höhe von 1 mm fortgeführt. Die Endkomprimierung der Matte unter weiteren Fold-/Rollschritten findet auf einer mechanischen 2-Walzenapparatur statt, deren Walzenabstand kontinuierlich bis eine Dicke von 200µm reduziert wird. Zur Trocknung der Matten während dieses Prozesses wird ein Papiertuch einseitig auf die Oberfläche der Matte aufgelegt und mitgewalzt, damit der Verbund während des Komprimierungsverfahrens trocknet und höher verdichtet werden kann. Die Ergebnisse diese Herstellungsverfahrens, angewandt auf Quarzsande unterschiedlicher Körnung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tab.1: Physikalische Daten von Quarzsand/ PTFE Verbundmatten.

Quarzsand	Menge	PTFE-Anteil*	Mittlere Korngröße	Freistehende Matte herstellbar	Stabilität
Mikrosil 500	10 g	20 Gew.%	3,5 µm	-	-
Mikrosil 300	10 g	20 Gew.%	11µm	+	+/-
Mikrosil 500	10 g		3,5 µm		
+	+	20 Gew.%	+	++	++
Sigrano	10 g		140µm		
Silbersand					

*bezogen auf die Quarzmasse

Die Bewertungen bedeuten dabei: - kaum selbsttragende (brüchige), nicht dehnbare, instabile Matte; + selbsttragende, dehnbare, stabile Matte; ++ selbsttragende, dehnbare, gummiartige, stabile Matte. Aus der Tabelle geht hervor, dass freistehende Matten mit geringfügiger Stabilität in dem Verbund Quarzsand/PTFE erst ab einer mittleren Quarz-Korngröße von 11µm bzw. sehr stabile, gummiartige Matten durch Beimengen grobkörnigen Sandes mit Korngrößen >100µm hergestellt werden können. Durch die gezielte Verwendung einer bimodalen Korngrößenverteilung (Sigrano Silbersand mit d=140µm vs. PTFE mit d=200nm) kann auch das in reiner Form nicht verarbeitbare Material (Mikrosil 500 mit 3,5µm) in stabilen, gummiartigen Matten integriert werden.

Ausführungsbeispiel 2

Polymergebundene Aktivkohle: Je 5g Aktivkohle unterschiedlicher Partikelgröße (Aktivkohle 1 / $d_{90} = 500\text{nm}$, Aktivkohle 2 / $d_{90} = 75\mu\text{m}$) werden mit 10 Gew.% PTFE in Form wässriger PTFE-Dispersion (PTFE-Partikelgröße ca. 200 nm) und ca. 100ml destilliertem Wasser unter Rühren in einem Becherglas ca. 10 Minuten vermischt und nach dem in Ausführungsbeispiel 1 angegebenem Verfahren zu 200µm-dicken Matten verarbeitet. Die Stabilität der Folien ist in Tabelle 2 in Form der Zerreißspannung der Folien nach insgesamt 30 Fold-/Rollschritten angegeben. Die Bewertung erfolgt wie in Ausführungsbeispiel 1.

Tab.2: *Physikalische Daten von Aktivkohle / PTFE Verbundmatten.*

Aktivkohle	Menge	PTFE-Anteil*	d_{90}	Freistehende Matte herstellbar	Zerreißspannung [N/cm ²]
Aktivkohle 1	5 g	10 Gew.%	ca. 1µm	+/-	7,3
Aktivkohle 2	5 g	10 Gew.%	75µm	++	74,6
Aktivkohle 1 +	5 g +	10 Gew.%	1 µm +	+	19,1
Aktivkohle 2	5 g		75µm		

*bezogen auf die Kohlenstoffmasse

Wie in Ausführungsbeispiel 1 zeigt sich in der Aktivkohlen-Matte der deutliche Einfluss einer ausgeprägten bimodalen Partikelstruktur (Körngröße aktives Material >> Partikelgröße PTFE) auf die Stabilität der Matten. Anhand Fig. 1 geht hervor, dass die Stabilität der Elektroden mit

zunehmenden Falt-/Rollschritten N zunimmt. Der Anstieg der Kurven verläuft unterschiedlich, je nach Korngröße; d.h. die Korngröße ist für die effektive Fibrillierung und Stabilität des Gerüsts verantwortlich. Diese „effektive Fibrillierung“ des Netzwerkes wird hier der Steigung der logarithmisch aufgetragenen Kurven in Figur 1 zugeordnet. Somit kann ein „(erreichbarer) Fibrillierungsgrad“ α für eine bestimmte Partikelstruktur definiert werden. In die Zerreißspannung Z bzw. Stabilität des Verbundes nach dem hier angewendeten Verfahren gehen somit die Anzahl der Faltungen N und der Fibrillierungsgrad α exponentiell ein (siehe Fig. 1). Anhand Fig. 1 ergibt sich in erster Näherung:

$$Z \propto \exp(\alpha * N)$$

Nach Fig. 1 wird der reine Aktivkohle 1 – Verbund mit geringer, kaum selbsttragender Stabilität erst nach Beimengen großer Aktivkohle 2- Partikeln in eine stabile, elastische und gummiartige Matte überführt. Im Falle der hier behandelten Elektrode bedeutet dies, dass die funktionalen Eigenschaften von Aktivkohle 1-Partikeln nur in Gegenwart von groben Scherpartikeln anhand des beschriebenen Kaltformprozesses in eine flexible Membran überführt werden können. Figur 3 zeigt die starke Fibrillierung des Netzwerkes, hervorgerufen durch die starken Scherkräfte der groben Aktivkohle 2- Partikeln. Die Aktivkohle 1-Strukturen entsprechen den kleinen Agglomeraten in Fig. 3 und sind in die Teflonfäden lose eingebunden.

Ausführungsbeispiel 3

Polymergebundener Graphit: 5g Graphitpulver (sphärische Form, siehe Fig. 3) mit einer mittleren Partikelgröße von 25 μ m werden mit 5 Gew.% PTFE in Form wässriger PTFE-Dispersion (PTFE-Partikelgröße ca. 200 nm) und ca. 100ml destilliertem Wasser unter Rühren in einem Becherglas ca. 10 Minuten lang vermischt und nach dem in Ausführungsbeispiel 1 angegebenem Verfahren zu 200 μ m-dicken Matten verarbeitet.

Die REM Aufnahmen des ursprünglichen Graphit in Fig. 3 im Vergleich zur Polymer-Verbund-Matte in Fig. 4 zeigen eine deutlich veränderte Morphologie des Graphit nach der Mattenherstellung. Die ursprüngliche Partikelform ist aufgelöst in dem stabilen Verbund.

Die morphologischen Änderungen des Graphit sind in Tabelle 3 aufgelistet: Die BET Oberfläche des Graphit nimmt ab, die Kristallitausdehnung in c-Richtung (L_c) (ermittelt aus Peakhöhe und Halbwertsbreite des 002 Peak in den XRD-Spektren bei einem Beugungswinkel von $26,4^\circ$) nimmt drastisch zu - es liegt eine andere Graphitmodifikation im Verbund vor, verursacht durch die kontinuierliche Anwendung von Scherkräften auf die sphärischen Graphitpartikel des Ausgangsmaterials während des verwendeten Herstellungsverfahrens.

Diese morphologischen Veränderungen erhöhen deutlich die Leistungseigenschaft der Verbundelektrode gegenüber Elektroden, die nach einer Standardpräparation hergestellt wurde (Vergleichsbeispiel). Zur Herstellung des Vergleichsbeispiels wurden 5% Gew. PTFE-Pulver mit 95Gew.-%-sphärischem Graphit in einer Messermühle gemahlen und dadurch fibrilliert; der Teig wurde anschließend ohne Falt-/Rollprozesse mit einem Stempel in Tablettenform gepresst.

Nach Tabelle 3 wirkt sich die geänderte Morphologie und Struktur der Elektrode bzw. des integrierten Graphites vorteilhaft auf die Interkalationseigenschaft der Elektrode bei Verwendung als Anode in sekundären Lithium Ionen Batterien aus: Der Vergleich der *folie*-Elektrode (nach obigem Falt/Rollprozess hergestellt) mit der Elektrode des Vergleichsbeispiels zeigt deutlich höhere reversible Speicherkapazitäten und geringere irreversible Verluste der Verbundstruktur im Vergleich zum Standard.

Ein weiterer Vorteil der hier verwendeten Technik ist zudem eine realisierbare hohe Elektrodendichte von $1,6 \text{ g/cm}^3$ und eine elektrische Leitfähigkeit der Elektrode von über 6 S/cm , wodurch sich der sonst übliche Einsatz von Leitrußen zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden erübrigt.

Elektrode	Form	PTFE-Anteil	Kristallitausdehnung L_c	BET-Oberfläche	Reversible Kapazität im 6.Zyklus	Irreversible Kapazität 1. Zyklus
<i>Vergleichsbeispiel</i>	pellet	5 Gew.%	32 nm	5 m ² /g	260	27%
<i>folie</i>	Folie	5 Gew.%	54 nm	4 m ² /g	299	18%

Tab.3: Physikalische Daten von Graphit / PTFE Verbundmatte nach Ausführungsbeispiel 3(folie) und Elektrode des Vergleichsbeispiels.

Ausführungsbeispiel 4

Polymergebundenes Lithiummanganoxid: 5g LiMnO₂-Spinell-Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 10-15 µm werden mit 5 Gew.% PTFE in Form wässriger PTFE-Dispersion (PTFE-Partikelgröße ca. 200 nm), 5 Gew.% Leitruß und ca. 100ml Ethanol unter Rühren in einem Becherglas ca. 10 Minuten lang vermischt und nach dem in Ausführungsbeispiel 1 angegebenen Verfahren zu 200µm-dicken Matten verarbeitet. Die elektrochemische Charakterisierung der stabilen Matten als Kathodenmaterial in sekundären Lithium-Ionen Batterien ergaben eine reversible Kapazität von >100mAh/g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerverbundstoffen, hergestellt aus einem oder mehreren Scherstoffen, einem oder mehreren Werkstoffen und scherbaren Polymerpartikeln, wobei die Polymerpartikel einen Anteil von 0,1 - 20 Gew.-% an der Gesamtmasse des Endproduktes aufweisen, und wobei das Größenverhältnis von Scherstoff zu Polymerpartikel von 5:1 bis 2000:1 beträgt, mit den folgenden Schritten:
 - (a) Bereitstellen von einem oder mehreren Scherstoffen und Werkstoffen und von Polymerpartikeln;
 - (b) Dispergieren der Stoffe in einem Lösungsmittel zu einem Teig;
 - (c) intensives Vermengen des erhaltenen Teiges;
 - (d) Auswalzen des Teiges zu einer Matte;
 - (e) ein- oder mehrmaliges Falten der so erhaltenen Matte und Auswalzen in einem Winkel zwischen 45° und 135° zur jeweils vorhergehenden Walzrichtung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder nach dem intensiven Vermengen des Teiges überschüssiges Lösungsmittel entfernt wird.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Scherstoff ein Pulver mit einer Partikel-/Agglomeratgröße von $> 1 \mu\text{m}$, vorzugsweise $1 \mu\text{m}$ bis 1 mm, ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpartikel eine Größe von $< 1 \mu\text{m}$, vorzugsweise 50 nm bis $1 \mu\text{m}$ aufweisen.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß der oder die Werkstoffe identisch mit dem/den Scherstoff(en) sind.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Scherstoff und der Werkstoff voneinander verschieden sind.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpartikel Polytetrafluorethylen (PTFE) umfassen.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß alle Schritte in einem Temperaturbereich von 15°C bis 40°C, bevorzugt bei Umgebungstemperatur, durchgeführt werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Matte während des Auswalzens kontinuierlich verringert wird, wobei eine Dicke von 50 µm vorzugsweise nicht unterschritten wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Lösungsmittelreduktion der Matte während des Auswalzens ein lösungsmittelabsorbierender Stoff mit der Matte in Berührung gebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der lösungsmittelabsorbierende Stoff ein Papiertuch ist.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Scherstoff und/oder ein Werkstoff LiMnO₂-Spinell, Graphitpulver, Aktivkohle oder Quarzsand/silikathaltige Verbindung ist.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 3-12, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu dem Scherstoff mit einer Partikelgröße $>1 \mu\text{m}$ derselbe Stoff als Werkstoff in einer Partikelgröße $<1 \mu\text{m}$ zugegeben wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff Graphit ist, dessen Kristallstruktur während der Bearbeitung derart verändert wird, daß die entstandenen Matten bevorzugt als Interkalationselektrode für wiederaufladbare Lithium-Ionen Akkumulatoren eingesetzt werden können.
15. Polymerverbundstoff, der nach einem Verfahren der Ansprüche 1 – 14 herstellbar ist.
16. Verwendung des Polymerverbundstoffs nach Anspruch 14 in Energiespeichern.
17. Verwendung des Polymerverbundstoffs nach Anspruch 15 als Luftfilter im Automobilbereich, als Membran, als Textilie oder als Werkstoffverbundmaterialie.
18. Verwendung des Polymerverbundstoffs nach Anspruch 15 als Katalysatorträger, Separator, als Adsorptionsfolie für Gase und Flüssigkeiten, Diffusionselektrode oder als elektrostatische Abschirmung.
19. Verwendung des Polymerverbundstoffs nach Anspruch 15 als Dichtungsmatte/-folie, vorzugsweise als graphithaltige Dichtungsmatte/-folie..
20. Verwendung des Polymerverbundstoffs nach Anspruch 15 als Anode (Interkalationselektrode) und Kathode für wiederaufladbare Lithium-Ionen Akkumulatoren.
21. Verwendung des Polymerverbundstoffs nach Anspruch 15 als Dünnschicht-Isolationsmatte zur thermischen Isolation bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur des Polymers.

Fig. 1

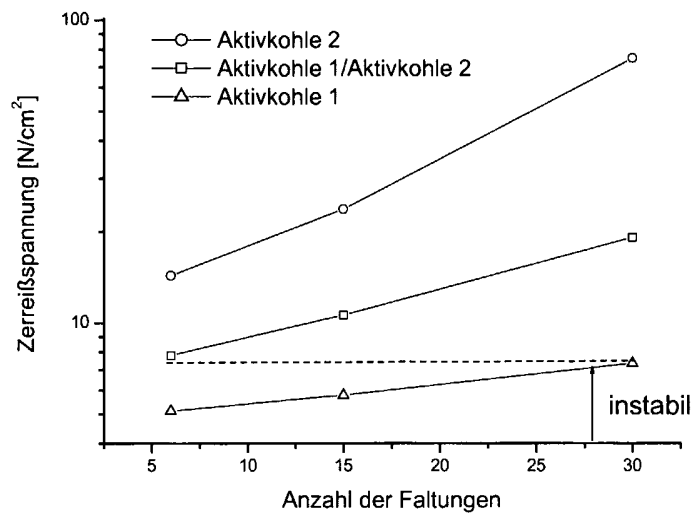


Fig. 2

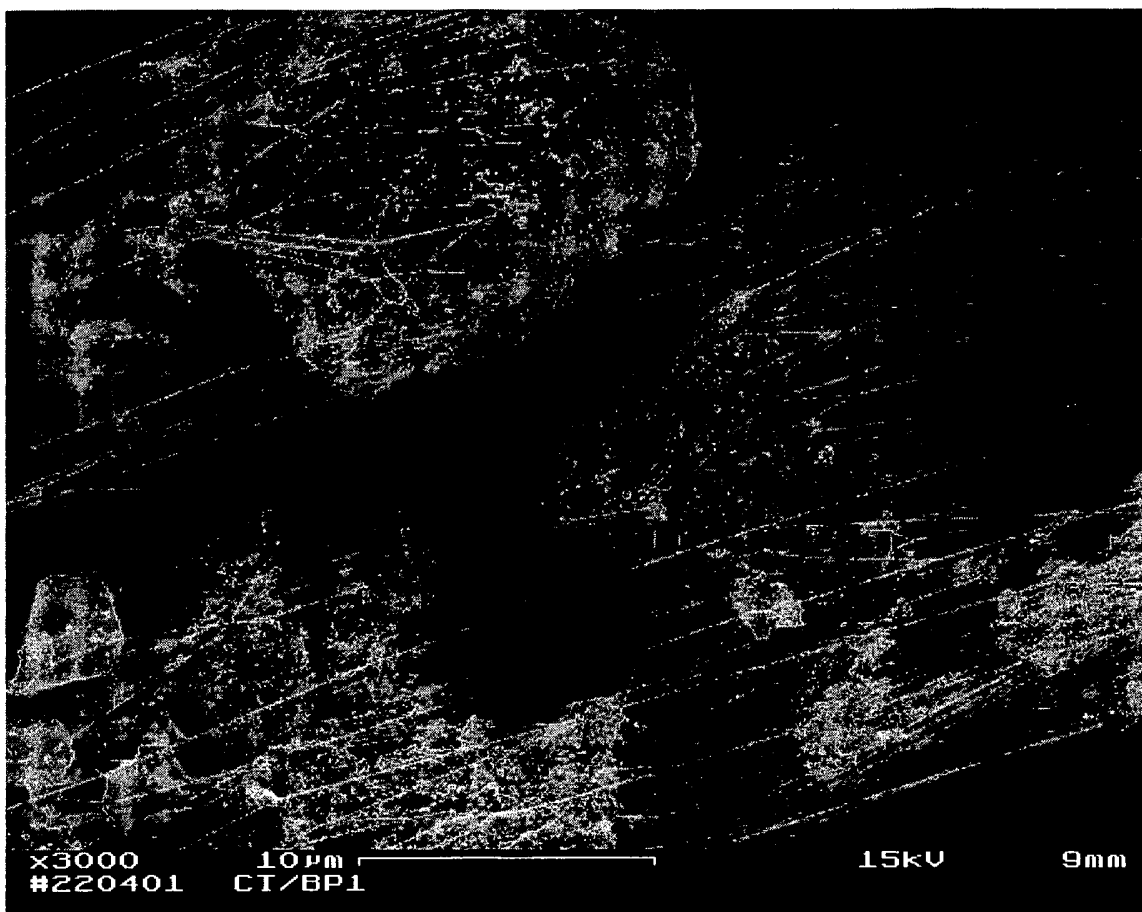
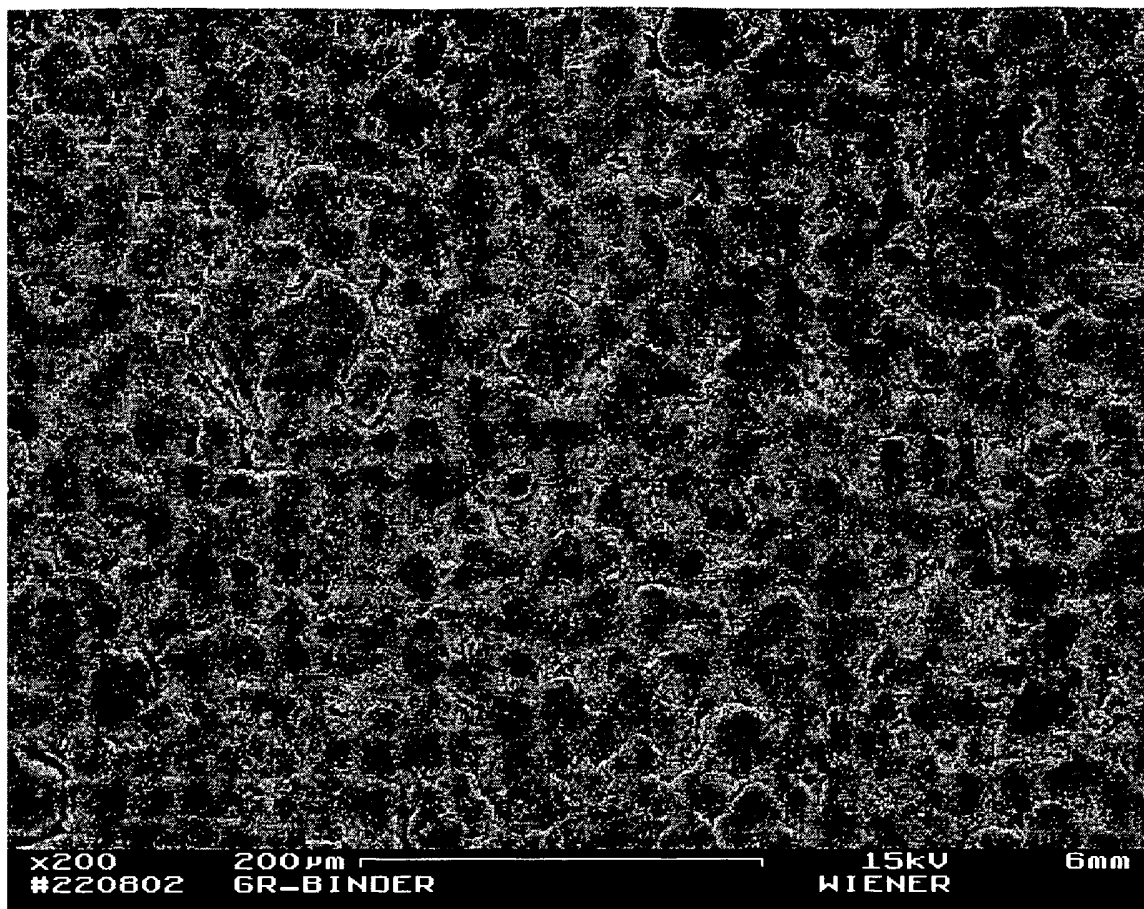


Fig. 3



Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 207 251 B1 (BALSIMO WILLIAM V ET AL) 27 March 2001 (2001-03-27) column 1, line 65 - column 2, line 12 column 3, line 65 - column 4, line 4 column 6, lines 25-55; example 1 -----	1-15,17, 18
X	US 5 248 428 A (HAGEN DONALD F ET AL) 28 September 1993 (1993-09-28) column 6, lines 3-19,55-60 column 8, line 6 - column 9, line 37 column 11, line 50 - column 12, line 20; example 1 -----	1-15,17, 18
X	US 4 208 194 A (NELSON LEIGH E) 17 June 1980 (1980-06-17) column 2, line 66 - column 3, line 5 column 5, line 13 - column 6, line 12; example 1 -----	1-15,17, 18

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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 December 2004

Date of mailing of the international search report

07/01/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/011116

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
US 6207251	B1	27-03-2001	AU 715599 B2	03-02-2000		
			AU 6027896 A	10-02-1997		
			CN 1190446 A	12-08-1998		
			DE 69609331 D1	17-08-2000		
			DE 69609331 T2	22-02-2001		
			EP 0837960 A1	29-04-1998		
			JP 11508976 T	03-08-1999		
			WO 9703239 A1	30-01-1997		
			CA 2138078 A1	11-07-1995		
			EP 0664353 A1	26-07-1995		
			JP 7205321 A	08-08-1995		
			US 5248428	A	28-09-1993	AU 653414 B2
AU 2008892 A	25-01-1993					
BR 9206221 A	14-03-1995					
CA 2110156 A1	07-01-1993					
CN 1068065 A	20-01-1993					
EP 0593515 A1	27-04-1994					
JP 6508792 T	06-10-1994					
MX 9203621 A1	01-12-1992					
WO 9300163 A1	07-01-1993					
US 5238621 A	24-08-1993					
US 4208194	A	17-06-1980	CA 1116063 A1	12-01-1982		
			DE 2842031 A1	03-05-1979		
			FR 2404220 A1	20-04-1979		
			GB 2005016 A ,B	11-04-1979		
			JP 1375066 C	22-04-1987		
			JP 54058085 A	10-05-1979		
			JP 61042810 B	24-09-1986		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011116

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J5/18

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 207 251 B1 (BALSIMO WILLIAM V ET AL) 27. März 2001 (2001-03-27) Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 12 Spalte 3, Zeile 65 - Spalte 4, Zeile 4 Spalte 6, Zeilen 25-55; Beispiel 1 -----	1-15,17, 18
X	US 5 248 428 A (HAGEN DONALD F ET AL) 28. September 1993 (1993-09-28) Spalte 6, Zeilen 3-19,55-60 Spalte 8, Zeile 6 - Spalte 9, Zeile 37 Spalte 11, Zeile 50 - Spalte 12, Zeile 20; Beispiel 1 -----	1-15,17, 18
X	US 4 208 194 A (NELSON LEIGH E) 17. Juni 1980 (1980-06-17) Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 5 Spalte 5, Zeile 13 - Spalte 6, Zeile 12; Beispiel 1 -----	1-15,17, 18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lartigue, M-L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011116

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
US 6207251	B1	27-03-2001	AU 715599 B2	03-02-2000			
			AU 6027896 A	10-02-1997			
			CN 1190446 A	12-08-1998			
			DE 69609331 D1	17-08-2000			
			DE 69609331 T2	22-02-2001			
			EP 0837960 A1	29-04-1998			
			JP 11508976 T	03-08-1999			
			WO 9703239 A1	30-01-1997			
			CA 2138078 A1	11-07-1995			
			EP 0664353 A1	26-07-1995			
			JP 7205321 A	08-08-1995			
			US 5248428	A	28-09-1993	AU 653414 B2	29-09-1994
						AU 2008892 A	25-01-1993
BR 9206221 A	14-03-1995						
CA 2110156 A1	07-01-1993						
CN 1068065 A	20-01-1993						
EP 0593515 A1	27-04-1994						
JP 6508792 T	06-10-1994						
MX 9203621 A1	01-12-1992						
WO 9300163 A1	07-01-1993						
US 5238621 A	24-08-1993						
US 4208194	A	17-06-1980				CA 1116063 A1	12-01-1982
			DE 2842031 A1	03-05-1979			
			FR 2404220 A1	20-04-1979			
			GB 2005016 A , B	11-04-1979			
			JP 1375066 C	22-04-1987			
			JP 54058085 A	10-05-1979			
			JP 61042810 B	24-09-1986			