

(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
04. Juni 2020 (04.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/108765 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 9/02 (2006.01) C09J 175/00 (2006.01)
C09J 7/10 (2018.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/083069

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. November 2018 (29.11.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: LOHMANN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Ir-
licher Strasse 55, 56567 Neuwied (DE).

(72) Erfinder: KELSCH, Annette; Mittelstraße 3, 56581 Mels-
bach (DE). AST, Jana; Quellenstraße 10, 56626 Ander-
nach (DE). SCHINDLER, Kerstin; Auf der Hardt, Auf der
Hardt 3, 53578 Rederscheid (DE).

(74) Anwalt: MOLNIA, David; df-mp Dörries Frank-Molnia &
Pohlman, Patentanwälte Rechtsanwälte PartG mbB, Thea-
tinerstraße 16, 80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: LATENTLY REACTIVE POLYURETHANE-BASED ADHESIVE FILM

(54) Bezeichnung: LATENT REAKTIVER KLEBEFILM AUF POLYURETHANBASIS

(57) Abstract: The present invention relates to a latently reactive, conductive, polyurethane-based adhesive film, comprising a crys-
talline and/or crystalline and amorphous polyurethane component and a conductive filler.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen latent reaktiven leitfähigen Klebefilm auf Polyurethanbasis umfas-
send eine kristalline und/oder kristalline und amorphe Polyurethankomponente und einen leitfähigen Füllstoff.



WO 2020/108765 A1

Latent reaktiver Klebefilm auf Polyurethanbasis

5 Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft einen latent reaktiven leitfähigen Klebefilm auf Polyurethanbasis.

Stand der Technik

Die Anforderungen an Klebeverbindungen werden immer höher, so dass die Kräfte, die Haftklebebänder aufnehmen können, immer häufiger nicht mehr ausreichen. Auch das

10 Anwendungsspektrum für Klebeverbindungen nimmt stetig zu.

Abhilfe schaffen unter anderem hitzeaktivierbare, reaktive Klebefilme auf Polyurethanbasis. Polyurethanklebstoffe zeichnen sich aufgrund der hohen Polarität der Polymermoleküle und der teilweise kristallinen Struktur innerhalb der Polymerketten durch sehr gute Haftungseigenschaften auch auf schwierig zu verklebenden Oberflächen aus. Darüber hinaus besitzen

15 Polyurethanklebstoffe eine hohe Beständigkeit gegenüber Weichmachern, Ölen, Fetten, Feuchtigkeit, Wärme und zum Teil auch Lösungsmitteln.

Mittels Polyurethanklebstoffen können einkomponentige Systeme bereitgestellt werden, die direkt zum Einsatz kommen können, d. h. ein Mischen der Komponenten unmittelbar vor der Anwendung ebenso wie eine Topfzeit bis zur endgültigen Aushärtung ist nicht erforderlich.

20 Nichtsdestotrotz entspricht die Klebkraft der einkomponentigen, latent reaktiven Systeme durchaus derjenigen von Zweikomponenten-Systemen. Demnach können mit den einkomponentigen, latent reaktiven Klebesystemen quasistatische Scherfestigkeiten auf Polycarbonat (PC) von >12 MPa erzielt werden.

Latent reaktiv bedeutet in diesem Zusammenhang, dass eine wässrige, z.B. nur 100 µm dünne
25 Polyurethan-Dispersionsschicht bereits einige Zeit vor dem eigentlichen Verkleben auf ein zu verklebendes Teil aufgebracht und getrocknet werden kann. Bei Raumtemperatur bleibt diese Schicht lagerstabil und blockfrei und erst beim späteren Erhitzen erfolgt die Aktivierung des Klebstoffs und damit die Verklebung der beiden zu verklebenden Teile. Dadurch können für den

Anwender die Klebstoffapplikation und die finale Herstellung der Klebeverbindung nicht nur zeitlich, sondern auch räumlich getrennt werden.

Bei quasistatischen Prüfverfahren wird die Belastung langsam, stoßfrei und stetig ansteigend bis zum Bruch des verwendeten Prüfkörpers aufgebracht, in diesem Falle wird so die Scherfestigkeit ermittelt und in MPa (Megapascal) gemessen. Die Scherfestigkeit ist der Widerstand, den ein Festkörper tangentialen Scherkräften entgegensetzt.

Latent reaktive, hitzeaktivierbare Klebesysteme sind beispielsweise aus der DE 10 2010 013 145 A1 und der DE 10 2011 008 430 A1 bekannt.

Die in DE 10 2010 013 145 A1 gezeigte Klebmasse erfüllt eine Kombination von unterschiedlichen Anforderungsprofilen, die so bis dato nicht in einem einzigen Klebstoffsystem vereint waren, nämlich zum einen das eines latent reaktiven, bereits bei Raumtemperatur leicht haftklebrigen Klebstoffes, der unter Einwirkung von Hitze aushärtet und eine strukturelle Verklebung der beiden Fügepartner ermöglicht. „Strukturelle Verklebung“ bedeutet, dass die beiden Fügepartner durch den Klebstoff zu einer einzigen Struktur gefügt werden, die dadurch auszeichnet, dass im Fall einer versuchten späteren Trennung der beiden Fügepartner nicht die Klebnaht die Schwachstelle im Verbund bildet, sondern vielmehr einer der beiden Fügepartner.

DE 10 2011 008 430 A1 zeigt einen „trockenen“, hitzeaktivierbaren, latent reaktiven, einkomponentigen Polyurethanfilm, der bei Raumtemperatur keinerlei Klebkraft aufweist und auch nach seiner Aktivierung infolge Wärmezugabe und anschließender Abkühlung nicht mehr klebrig ist, sondern Bestandteil einer strukturellen Verbindung zweier Fügepartner, wie vorstehend beschrieben. Ein wesentlicher Vorteil des in beiden genannten Anmeldungen beschriebenen Systems liegt in der Möglichkeit, Substratoberflächen lagerstabil mit einer reaktiven Klebstoffschicht auszurüsten, d. h. der Klebstoffauftrag lässt sich aus dem eigentlichen Herstellungsprozess des gewünschten Endprodukts auslagern. Prozessabläufe werden so vereinfacht und damit auch kostengünstiger.

Darüber hinaus ist seit einiger Zeit der Trend zu verzeichnen Klebstoffe mit zusätzlichen Eigenschaften zu versehen. So sind Klebstoffe bekannt, die neben einer Klebkraft auch leitfähige Eigenschaften aufweisen.

Leitfähige Klebstoffe sind aus dem Stand der Technik bekannt, auch leitfähige Urethan- enthaltende bzw. auf Urethan basierende Klebmassen. So beschreibt beispielsweise WO 2014/122866 A1 eine wärmeleitfähige Licht-härtbare Klebmasse umfassend Polyurethan und ein fotopolymerisierbares

Monomer mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe sowie einen anorganischen Füllstoff und einen Fotoinitiator.

WO 2009/090997 A1 zeigt eine härtbare elektromagnetisch abschirmende klebende Konstruktion bestehend aus einer elektrisch-leitfähigen Füllstoffen enthaltenden Schicht auf Basis Polyurethan-Polyharnstoff und Epoxidharz sowie einer härtbaren isolierenden Schicht auf Basis einer zweiten Polyurethan-Polyharnstoff-Verbindung und Epoxidharz ohne Füllstoffe.

Gegenstand der WO 2016/002780 A1 ist eine leitfähige Klebmasse umfassend einen Polyurethan-Polyharnstoff, ein Epoxidharz und einen Füllstoff, wobei das Polyurethan-Polyharnstoff ein Reaktionsprodukt aus einer Polyamino-Verbindung und einem Urethan-Präpolymeren ist. Letzteres wiederum ist ein Reaktionsprodukt aus einem Polyol-Bestandteil, einem Diisocyanat und einer Diol-Verbindung. Der fertige Film wird durch Wärmeeintrag verflüssigt und fließt dann zwischen die zu verbindenden Teile.

Der Klebefilm gemäß WO 2006/088127 A1 hat elektromagnetisch abschirmende Wirkung infolge der in seiner härtbaren klebenden Schicht auf Basis Polyurethan-Polyharnstoff und Epoxidharz enthaltenen elektrisch leitfähigen Füllstoffe.

WO 2018/003704 A1 zeigt einen unter Hitzeeinwirkung vernetzenden elektrisch-leitfähigen Klebstoff umfassend ein spezifisches urethan-modifiziertes polyfunktionales (Meth)acrylatoligomer, ein monfunktionales (Meth)acrylatoligomer, organisches Peroxid sowie elektrisch leitfähige Partikel.

Keiner der zuvor beschriebenen leitfähigen Klebstoffe ist jedoch dazu in der Lage, hohe quasistatische Scherfestigkeiten in der Größenordnung von zum Beispiel >6 MPa bereitzustellen und damit eine strukturelle Verbindung zu ermöglichen. Entsprechend eignen sich die vorstehenden leitfähigen Klebesysteme nur für ein vergleichsweise eingeschränktes Anwendungsspektrum. Für Anwendungsspektren, die eine vergleichsweise hohe, d.h. strukturelle Verklebungsfestigkeit, wie zum Beispiel eine hohe quasistatische Scherfestigkeit, erfordern, kommen diese Klebstoffe nicht infrage.

Demnach besteht ein Bedarf für Klebstoffe, die neben hohen quasistatischen Scherfestigkeiten auch leitfähige Eigenschaften aufweisen. Entsprechende, wünschenswerte Anwendungsgebiete sind zum Beispiel flächige Verklebungen mit inhärenter Ableitbarkeit für Teppichverklebungen oder zur Kontaktierung von Heiztextilien wie zum Beispiel einer Sitzheizung oder beheizbarer Wandelemente. Auch im Modebereich besteht ein zunehmendes Interesse leitfähige Elemente zu integrieren. Allen diesen Gebieten liegen vergleichsweise hohe Anforderungen an die

Verklebungsfestigkeit zu Grunde. Mit den bisher bekannten Mitteln kann dem Erfordernis einer hohen Verklebungsfestigkeit bei gleichzeitiger Leitfähigkeit nur auf separatem Wege begegnet werden.

Darstellung der Erfindung

- 5 Ausgehend von dem bekannten Stand der Technik ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen latent reaktiven Klebefilm auf Polyurethanbasis mit einem erweiterten Anwendungsspektrum, eine Verwendung des Klebefilms sowie ein entsprechendes Verfahren zu dessen Herstellung bereitzustellen.

Die Aufgabe wird durch einen Klebefilm mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte
10 Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Entsprechend wird ein latent reaktiver Klebefilm, auf Polyurethanbasis vorgeschlagen, der erfindungsgemäß bis zu 98 Gew.-% einer kristallinen und/oder einer kristallinen und amorphen Polyurethan-Komponente, und 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 65 Gew.-% eines leitfähigen Füllstoffs umfasst.

- 15 Die kristalline Polyurethan-Komponente bildet einen trockenen Film, der eine semikristalline Struktur aufweist, die dazu führt, dass der Film bei Raumtemperatur keinen Tack aufweist und sich somit leicht repositionieren lässt.

Im Unterschied dazu weist eine kristalline und amorphe Polyurethan-Komponente bei Raumtemperatur einen leichten Tack, d.h. eine leichte Haftklebrigkeit auf.

- 20 Die Filme auf Polyurethanbasis besitzen eine Schmelztemperatur von 50 °C plus/minus 10 °C. Werden die Filme auf eine Temperatur im Bereich der Schmelztemperatur aufgeschmolzen, so entfalten sie klebrige Eigenschaften, wodurch eine Vorlaminierung, d.h. eine erste Ausrichtung der Fügepartner zueinander ermöglicht werden kann.

- Die eigentliche Aktivierung der Filme erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 70-120 °C. Nach
25 Abschluss der durch die Hitzeaktivierung angestoßenen Reaktion liegt eine endfeste strukturelle Verbindung vor, die dauerhaft vergleichsweise hohen Belastungskräften standhalten kann.

Durch die Zugabe von leitfähigen Füllstoffen kann nun das Anwendungsspektrum der latent reaktiven Klebefilme erheblich vergrößert werden. So weist eine kristalline Polyurethan-Komponente mit eindispersierten leitfähigen Füllstoffpartikeln nach der Abkühlung auf

Raumtemperatur bereits eine hohe Festigkeit auf. Diese ist allein auf die Rekristallisation der Polyurethan-Komponente zurückzuführen.

Die Füllstoffe können elektrisch leitfähiger, thermisch leitfähiger oder magnetisch leitfähiger Art sein. Die Integration dieser Füllstoffe in eine kristalline und/oder einer kristallin-amorphe

5 Polyurethan-Komponente ermöglicht ein Klebstoffsystem mit einer vergleichsweise hohen quasistatischen Scherfestigkeit auf Polycarbonat von >6 MPa und mehr. Dadurch lassen sich flächige, leitfähige, strukturelle Verklebungen realisieren.

Beispielhaft zu nennen sind Teppichverklebungen, die in der Regel einer hohen Belastung ausgesetzt sind. Hier sind Klebstoffe mit hohen Verklebungsfestlichkeiten gefordert. Mit dem
10 vorstehend beschriebenen Klebstoffsystem kann eine Teppichverklebung realisiert werden, die zum einen hochfest und zum anderen ableitfähig ist.

Klebeverbindungen sind in der Textilindustrie weit verbreitet. Der Trend geht dahin, elektronische Komponenten in Textilien, wie zum Beispiel in Kleidungsstücke, zu integrieren. Beispielsweise können Leiterbahnen in Form von Streifenstrich oder Stanzteilen für eine Lichtintegration im
15 Modebereich vorgesehen sein. Da die Kleidungsstücke beim Tragen in der Regel hohen Belastungen ausgesetzt sind, müssen die leitfähigen Klebstoffsysteme eine entsprechend hohe Verklebungsfestigkeit aufweisen. Das vorstehend beschriebene Klebstoffsystem kann diesen Anforderungen gerecht werden.

Der leitfähige Stoff kann in unterschiedlichen Partikelformen bereitgestellt werden. So können
20 sphärische, dendritische, stäbchenförmige, spratzige (unförmige) oder auch plättchenförmige Partikel zum Einsatz kommen.

Ist eine Leitfähigkeit in z-Richtung des Klebefilms gewünscht, was in der Regel bei dicken Klebstoffschichten der Fall ist, so empfiehlt sich die Verwendung möglichst großvolumiger Partikel, weil dadurch weniger Übergänge zu überbrücken sind. Der Nachteil dabei wiederum ist, dass sich
25 die Partikel nach der Herstellung der leitfähigen Klebmasse im Gefäß schneller absetzen und dadurch keine stabile leitfähige Dispersion erzeugt wird, was die Prozessierbarkeit deutlich erschwert. Um dies zu verhindern, werden dem diese Partikel enthaltenden Klebstoff Dispergieradditive zugesetzt, was aber wiederum auch zu einer schlechteren Leitfähigkeit führt. Handelt es sich hingegen um dünne Klebstoffschichten, so ist eher eine Leitfähigkeit in x-y
30 Richtung des Klebstofffilms gewünscht. Hier bietet sich die Verwendung von flachen, plättchenförmigen Partikeln an, die sich parallel zur Klebstoffoberfläche ausrichten.

Zu beachten ist allerdings, dass je größer die Oberfläche der Partikel ist, desto weniger Partikel können in das Klebstoffsystem eingearbeitet werden.

In einer bevorzugten Weiterbildung ist die Polyurethan-Komponente mit Isocyanat reagierbar. Die kristalline Polyurethan-Komponente kann beispielsweise auf einer anionischen hochmolekularen Polyurethan-Dispersion basieren. Diese bildet einen trockenen Film, der eine semikristalline Struktur aufweist, die dazu führt, dass der Film bei Raumtemperatur keinen Tack aufweist und sich somit leicht repositionieren lässt.

In einer weiter bevorzugten Ausgestaltung umfasst die kristalline Polyurethan-Komponente semikristallines Polyesterpolyurethan. Dieses ermöglicht ein Aufschmelzen der kristallinen Domänen, so dass sich klebrige Eigenschaften entfalten, wodurch eine Vorlaminierung möglich wird.

In einer bevorzugten Weiterbildung umfasst der Klebefilm einen Vernetzer, wie zum Beispiel eine Isocyanat-haltige Komponente, die in die Polyurethan-Komponente partikulär eindispersiert ist.

Die kristalline Polyurethan-Komponente mit eindispersierten Isocyanatpartikeln bildet einen trockenen Film, der eine semikristalline Struktur aufweist, die dazu führt, dass der Film bei Raumtemperatur keinen Tack aufweist und sich somit leicht repositionieren lässt.

Die eigentliche Aktivierung des Klebefilms erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 50-120 °C. Durch die Zugabe eines Vernetzers, wie zum Beispiel Isocyanat, kommt es infolge einer Aktivierung durch Wärmebehandlung zusätzlich zu einer Vernetzungsreaktion. Dabei reagieren die Isocyanatgruppen mit den funktionellen Gruppen des thermoplastischen Polyurethans und vernetzen das System, wodurch die Festigkeit des Films erhöht wird. Dadurch weist der Klebefilm auch bei höheren Temperaturen die vergleichsweise hohen Festigkeiten von bis zu 10 MPa auf. Nach Abschluss der durch die Hitzeaktivierung angestoßenen Reaktion liegt eine endfeste Verbindung vor, die dauerhaft vergleichsweise hohen Belastungskräften standhalten kann.

Im Fall von blockierten Isocyanatgruppen hängt die Aktivierungstemperatur von der Deblockierungstemperatur ab. Im Fall von im Bereich der Oberfläche der Isocyanatpartikel desaktivierten Isocyanatgruppe beginnt die Aktivierung mit dem Aufschmelzen der Isocyanatpartikel.

Durch Kombination von Polyurethan-Komponenten mit Isocyanat-haltigen Komponenten entstehen nach der Hitzeaktivierung besonders endfeste Verbindungen, welche dauerhaft hohen Belastungen standhalten.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform umfasst der latent reaktive Klebefilm bis zu 40 Gew.-% eines Vernetzers, bis zu 5 Gew.-% eines Verdickers, und/oder bis zu 5 Gew.-% eines Dispergieradditivs.

Wie vorstehend beschrieben, bewirkt der Vernetzer eine Aushärtung des Klebstoffs nach einer Aktivierung durch entsprechende Temperaturen. Der Verdicker verleiht der Klebstoffdispersion bei deren Herstellung eine zum Beschichten nötige Viskosität. Das Dispergieradditiv trägt bei der Klebstoffherstellung dazu bei, dass die verschiedenen Bestandteile homogen verteilt sind.

In einer bevorzugten Weiterbildung umfasst die amorphe Polyurethan-Komponente Polyurethane und/oder Polyacrylate. Im letztgenannten Fall geschieht dies, weil die adhäsiven Eigenschaften von Acrylaten deren Verklebung auf Substraten, auf welchen Polyurethane weniger gut haften, begünstigt.

In einer bevorzugten Weiterbildung weist der latent reaktive leitende Klebefilm eine quasistatische Scherfestigkeit von mindestens 6 MPa auf PC auf. Dadurch sind leitfähigen Klebefilme mit noch nicht dagewesenen Festigkeitseigenschaften möglich. Je nach Wahl der Füllstoffe kann die Scherfestigkeit auch Werte von über 8 MPa auf PC betragen.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform umfasst der leitfähige Füllstoff Metalle, versilberte Metalle, Metalloxide, Metallhydroxide, Metallnitride, karbonhaltige Materialien, leitfähige Polymere, weichmagnetische Werkstoffe, und/oder hartmagnetische Werkstoffe.

Zu den elektrisch leitfähigen Füllstoffen zählen Metalle wie zum Beispiel Silber; versilberte Metalle und Metalloxide wie zum Beispiel versilbertes Kupfer, versilbertes Aluminium, versilbertes Glas oder versilbertes Zinkoxid; karbonhaltige Materialien wie zum Beispiel Graphit, Graphen, Carbon Nanotubes (CNT) und leitfähige Polymere wie zum Beispiel Poly-3-Hexylthiophen (P3HT).

Zu den thermisch leitfähigen Füllstoffen zählen Metalloxide wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Metallhydroxide wie zum Beispiel Aluminiumhydroxiden und Metallnitride wie zum Beispiel Bornitrit.

Zu den magnetisch leitfähigen Füllstoffen zählen weichmagnetische Werkstoffe wie zum Beispiel Legierungen auf Basis von Kobalt, Nickel, oder Eisen; und hartmagnetische Werkstoffe wie zum Beispiel Neodym-Eisen-Bor (NdFeB) oder Kobalt-Samarium.

Die Partikelgröße von Füllstoffen auf Metallbasis liegt zwischen 2 nm bis 30 µm. Die Partikelgröße von Füllstoffen in Form von versilberten Materialien liegt zwischen 2 µm bis 100 µm, bevorzugt

zwischen 18 µm bis 75 µm. Die Partikelgröße von Füllstoffen in Form von karbonhaltigen Materialien liegt in der Regel zwischen 3 nm bis 70 µm.

Der in dem vorliegenden Klebefilm enthaltene Füllstoff kann auch auf Partikelmischungen aus den vorstehend beschriebenen Füllstoffen basieren. Bevorzugt finden Mischungen aus versilberten Materialien und karbonhaltigen Materialien Anwendung. Durch die vorstehende Kombination von Füllstoffen können Klebefilme mit hohen quasistatischen Scherfestigkeitswerten bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit bereitgestellt werden.

Der Klebefilm besitzt bei Raumtemperatur geringfügigen bis keinen Tack und kann entsprechend einfach am Einsatzort bzw. auf den entsprechenden Fügepartnern positioniert bzw. repositioniert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der latent reaktive Klebefilm auf Polyurethanbasis eine Schichtdicke von 7 µm bis 1000 µm auf.

Die oben gestellte Aufgabe wird weiterhin durch eine Verwendung eines latent reaktiven Klebefilms auf Polyurethanbasis mit den Merkmalen des Anspruchs 6 gelöst. Entsprechend wird der Klebefilm auf den Einsatzort bzw. die Fügepartner aufgebracht, wo der Klebefilm mittels einer Aktivierungstemperatur von 70-120 °C schließlich seine endfeste Verbindung entfaltet.

Die eigentliche Aktivierung eines solchen Klebefilms erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 50-120 °C. Dabei reagieren Isocyanatgruppen mit den funktionellen Gruppen des thermoplastischen Polyurethans und tragen somit zur Vernetzung des Systems, wodurch die Festigkeit des Films erhöht wird. Nach Abschluss der durch die Hitzeaktivierung angestoßenen Reaktion liegt eine endfeste Verbindung vor, die dauerhaft vergleichsweise hohen Belastungskräften standhalten kann.

Die oben gestellte Aufgabe wird weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung eines latent reaktiven Klebefilms auf Polyurethanbasis mit den Merkmalen des Anspruchs 7 gelöst. Entsprechend werden zunächst bis zu 98 Gew.-% einer kristallinen und/oder einer kristallinen und amorphen Polyurethan-Dispersion mit bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 65 Gew.-% eines leitfähigen Füllstoffs vermischt. Anschließend wird die Polyurethan-Dispersion samt eindispersiertem, leitfähigem Füllstoff auf einen Träger, insbesondere einen leitfähigen, oder einen Releaseliner aufgetragen, so dass ein Verbund entsteht. Schließlich wird der Verbund getrocknet.

Die Vorteile eines mittels dieses Verfahrens hergestellten latent reaktiven Klebefilms auf Polyurethanbasis mit eindispersierten, leitfähigen Füllstoffen können der vorstehenden Beschreibung entnommen werden.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele

Im Folgenden werden Versuchsbeispiele beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann ein leitfähiger latent reaktiver Klebefilm auf Polyurethanbasis mit den folgenden Ausgangsmitteln bereitgestellt werden. Eine Polyurethan-Dispersion kann einen aromatischen Vernetzer wie zum Beispiel Toluylen-Diisocyanat-Verbindungen (TDI-Verbindungen) und/oder einen aliphatischen Vernetzer wie zum Beispiel Isophorondiisocyanat (IPDI) aufweisen. Als elektrisch leitfähige Füllstoffe können beispielsweise die folgenden Partikel zum Einsatz kommen: eConduct Aluminium 202000®, eConduct Aluminium 451500®, VP70308®, eConduct Glass 352000®, eConduct Glass 205002® und eConduct Copper 341000® alle der Firma ECKART GmbH. Die durchschnittliche gängige Partikelgröße in den durchgeführten Versuchen weist einen Durchmesser von 50 µm auf.

Eine allgemeine Formulierung eines leitfähigen latent reaktiven Klebefilms auf Polyurethanbasis kann wie folgt gebildet sein:

Komponenten	Anteil
Kristalline PU Komponente	bis 98 Gew.-%
Kristalline+amorphe PU Komponente	bis 98 Gew.-%
Leitfähige Füllstoffe	2 bis 80 Gew.-%
Vernetzer	0 bis 40 Gew.-%
Verdicker	0 bis 5 Gew.-%
Dispergieradditiv	0 bis 5 Gew.-%
Zusätzliche Additive	0 bis 5 Gew.-%

Tabelle 1

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass die kristalline Polyurethankomponente und die leitfähigen Füllstoffe die wesentlichen Bestandteile des leitfähigen latent reaktiven Klebefilms bilden. So weist eine kristalline Polyurethan-Komponente mit eindispersierten leitfähigen Füllstoffpartikeln nach der

Abkühlung auf Raumtemperatur bereits eine hohe Festigkeit auf. Diese ist allein auf die Rekristallisation der Polyurethan-Komponente zurückzuführen.

Durch die Zugabe eines Vernetzers, wie zum Beispiel Isocyanat, kommt es infolge einer Aktivierung durch Wärmebehandlung zusätzlich zu einer Vernetzungsreaktion. Dabei reagieren die Isocyanat-

5 Gruppen mit den funktionellen Gruppen des thermoplastischen Polyurethans und vernetzen das System. Dadurch weist der Klebefilm auch bei höheren Umgebungstemperaturen die vergleichsweise hohen Festigkeiten von über 6 MPa auf PC auf.

Schließlich können die nachfolgenden Additive zusätzlich enthalten sein: Entschäumer, Stabilisatoren, Pigmente zur Färbung, Katalysatoren, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel und

10 weitere Polymere zur Einstellung weiterer Klebeeigenschaften.

Zu Versuchszwecken wurden zwei leitfähige latent reaktive Klebefilme auf Polyurethanbasis hergestellt. Die beiden Versuchsklebefilme werden nachfolgend als System 1 und System 2 bezeichnet. Die nachfolgenden Rezepturen entsprechen der flüssigen Polyurethandispersion.

System 1:

Komponenten	Anteil
Kristalline PU Komponente	54,1 Gew.-%
Vernetzer (Isocyanat)	11,1 Gew.-%
Leitfähiger Füllstoff (eConduct Aluminium 451500®)	32,6 Gew.-%
Verdicker	1,4 Gew.-%

Tabelle 2

Bei einer Messung der Leitfähigkeit in z-Richtung, das heißt senkrecht zur flächigen Klebstoffschicht, weist System 1 eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit von 0,2-0,4 mOhm auf.

System 2:

Komponenten	Anteil
Kristalline PU Komponente	66,4 Gew.-%
Vernetzer (Isocyanat)	13,6 Gew.-%
Leitfähiger Füllstoff (eConduct Copper 341000®)	17,3 Gew.-%
Verdicker	1,4 Gew.-%

Tabelle 3

Bei einer Messung der Leitfähigkeit in z-Richtung, das heißt senkrecht zur flächigen Klebstoffschicht, weist System 2 eine vergleichsweise geringere Leitfähigkeit auf Kupfersubstraten mit einem Widerstand von 2-30 Ohm auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der verwendete leitfähige Füllstoff plättchenförmig ist (eConduct Copper 341000®).

Herstellung:

Nachfolgend wird die Herstellung eines leitfähigen latent reaktiven Klebefilms beschrieben.

Flüssiges kristallines Polyurethan wird optional mit einem Vernetzer und den entsprechenden leitfähigen Partikeln in einem Speedmixer homogenisiert. Die erhaltene Dispersion wird mittels eines Rakels auf ein Substrat aufgetragen. Der so entstandene Film wird für 5 Minuten bei 50 °C getrocknet. Schließlich liegt ein leitfähiger latent reaktiver Klebefilm mit einer Schichtdicke von 100 µm vor.

Der Beschichtungsvorgang kann auf der zweiten Seite des Substrats wiederholt werden, wodurch ein zweiseitiges latent reaktives Klebeband erhalten wird.

Versuchsdurchführung:

Zur Ermittlung der quasistatischen Scherfestigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Klebefilmsysteme wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche durchgeführt.

Zunächst werden zwei Kupferbleche zugeschnitten, angeschliffen und gereinigt. Die Kupferbleche werden in eine einander überlappende Position gebracht, wobei die überlappende Fläche

312,5 mm² beträgt, und wobei das zuvor beschriebene Klebeband zwischen die beiden Kupferbleche gebracht wird. Schließlich werden die beiden Kupferbleche und das Klebeband miteinander verpresst. Dies geschieht unter 2,5 bar bei 120 °C für 5 Minuten. Anschließend folgt ein Kaltpressen bei 3,5 bar für 3 Minuten.

- 5 In einem nächsten Schritt werden die beiden freiliegenden Enden der Kupferplättchen mit einem Ohmmeter verbunden. Als Ohmmeter wird ein Loresta-RX Niederohmmessgerät der Firma NH-Instruments verwendet.

Neben der Messung des elektrischen Widerstandes erfolgt eine quasistatische Scherfestigkeitsprüfung, der eine Fläche von 312,5 mm² auf PC zugrunde liegt.

- 10 Die Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Füllstoff	Füllstoffgehalt im trockenen Klebefilm	Quasistatische Scherfestigkeit auf PC	Elektrische Leitfähigkeit
Versilbertes Aluminium (sphärisch) System 1	52 Gew.-%	9,1 MPa (2827 N/312,5 mm ²)	0,19-0,4 mOhm
Versilbertes Glass (Plättchen)	42 Gew.-%	6,4 MPa (2000 N/312,5 mm ²)	2,6-5,7 mOhm
Versilbertes Kupfer (Plättchen) System 2	32 Gew.-%	8,3 MPa (2588 N/312,5 mm ²)	2.057-31.400 mOhm

Tabelle 4

Die Versuche haben gezeigt, dass die quasistatische Scherfestigkeit der Klebefilme unabhängig von der Wahl des leitfähigen Füllstoffs über 6 MPa auf PC liegt.

Systeme mit Füllstoffen auf Basis von versilberten Metallen wie zum Beispiel versilbertes

- 15 Aluminium und versilbertes Kupfer erreichen auch bei vergleichsweise hohen Füllgraden (d.h. sogar bei mehr als 50% in Abhängigkeit vom verwendeten Füllstoff) Scherfestigkeitswerte zwischen 8 bis 11 MPa auf PC.

Der Vollständigkeit halber ist angemerkt, dass latent reaktive Klebefilme ohne Füllstoffe quasistatische Scherfestigkeitswerte von größer 12 MPa erreichen können.

5 Ansprüche

1. Latent reaktiver Klebefilm auf Polyurethanbasis,
gekennzeichnet durch
bis zu 98 Gew.-% einer kristallinen und/oder einer kristallinen und amorphen Polyurethan-Komponente, und
10 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 65 Gew.-% eines leitfähigen Füllstoffs.
2. Latent reaktiver Klebefilm, auf Polyurethanbasis gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebefilm einen Vernetzer umfasst, wobei der Vernetzer eine Isocyanat-haltige Komponente ist, die in die Polyurethan-Komponente partikulär eindispersiert ist.
- 15 3. Latent reaktiver Klebefilm, auf Polyurethanbasis gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebefilm
bis zu 40 Gew.-% eines Vernetzers,
bis zu 5 Gew.-% eines Verdickers, und/oder
bis zu 5 Gew.-% eines Dispergieradditivs
20 umfasst.
4. Latent reaktiver Klebefilm, auf Polyurethanbasis gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der latent reaktive leitfähige Klebefilm eine quasistatische Scherfestigkeit von mindestens 6 MPa auf Polycarbonat aufweist.
5. Latent reaktiver Klebefilm, auf Polyurethanbasis gemäß einem der vorhergehenden
25 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der leitfähige Füllstoff Metalle, versilberte Metalle, Metalloxide, Metallhydroxide, Metallnitride, karbonhaltige Materialien, leitfähige Polymere, weichmagnetische Werkstoffe, und/oder hartmagnetische Werkstoffe umfasst.
6. Verwendung eines latent reaktiven Klebefilms auf Polyurethanbasis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Klebefilm auf den Einsatzort bzw. die Fügepartner aufgebracht

wird, wo der Klebefilm schließlich mittels einer Aktivierungstemperatur von 70-120 °C seine endfeste Verbindung entfaltet.

7. Verfahren zur Herstellung eines latent reaktiven Klebefilms auf Polyurethanbasis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei

- 5 - bis zu 98 Gew.-% einer kristallinen und/oder einer kristallinen und amorphen Polyurethan-Dispersion mit 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 65 Gew.-% eines leitfähigen Füllstoffs vermischt werden,
- die Polyurethan-Dispersion samt eindispersiertem, leitfähigem Füllstoff auf einen Träger, insbesondere einen leitfähigen Träger oder einen Releaseliner aufgetragen
10 werden, so dass ein Verbund entsteht,
- der Verbund getrocknet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/083069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 9/02</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/10</i> (2018.01)i; <i>C09J 175/00</i> (2006.01)i 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) C09J; C08K 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y	EP 2884590 A1 (DEXERIALS CORP [JP]) 17 June 2015 (2015-06-17) paragraph [0014] paragraph [0021] paragraph [0029] paragraph [0037] paragraph [0048] - paragraph [0054] paragraph [0065] paragraph [0074] - paragraph [0077]; example 1 claims 1-11	1,3-7 2		
Y A	EP 1134245 A2 (BAYER AG [DE]) 19 September 2001 (2001-09-19) paragraph [0001] - paragraph [0004] paragraph [0009] - paragraph [0012] paragraph [0015] paragraph [0023] - paragraph [0027] claims 1, 3-8	2 1,3-7		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> * 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 application or patent 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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 application or patent 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
* 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 application or patent 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 16 July 2019		Date of mailing of the international search report 25 July 2019		
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Siemens, Beatrice Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/083069

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2016046775 A1 (MAI FELIX D [DE] ET AL) 18 February 2016 (2016-02-18)	2
A	paragraph [0039] paragraph [0049] - paragraph [0052] paragraph [0059] paragraph [0060] claims 1, 4, 7, 14	1,3-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/083069

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2884590	A1	17 June 2015	CN	104604035	A	06 May 2015
				EP	2884590	A1	17 June 2015
				HK	1205594	A1	18 December 2015
				JP	5964187	B2	03 August 2016
				JP	2014060025	A	03 April 2014
				KR	20150058390	A	28 May 2015
				SG	10201800621Y	A	28 March 2018
				SG	11201501663U	A	28 May 2015
				TW	201413751	A	01 April 2014
				TW	201741416	A	01 December 2017
				US	2015237725	A1	20 August 2015
				WO	2014045931	A1	27 March 2014
EP	1134245	A2	19 September 2001	AT	278727	T	15 October 2004
				CA	2340500	A1	16 September 2001
				CN	1314424	A	26 September 2001
				DE	10012826	A1	20 September 2001
				DE	50103933	D1	11 November 2004
				DK	1134245	T3	07 February 2005
				EP	1134245	A2	19 September 2001
				ES	2230190	T3	01 May 2005
				HK	1040725	A1	02 September 2005
				JP	2001261773	A	26 September 2001
				KR	20010089997	A	17 October 2001
				PT	1134245	E	31 December 2004
				SI	1134245	T1	28 February 2005
				TW	550279	B	01 September 2003
				US	2001034404	A1	25 October 2001
US	2016046775	A1	18 February 2016	JP	2017531056	A	19 October 2017
				TW	201612280	A	01 April 2016
				US	2016046775	A1	18 February 2016
				WO	2016025603	A1	18 February 2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09J9/02 C09J7/10 C09J175/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09J C08K

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 884 590 A1 (DEXERIALS CORP [JP]) 17. Juni 2015 (2015-06-17)	1,3-7
Y	Absatz [0014] Absatz [0021] Absatz [0029] Absatz [0037] Absatz [0048] - Absatz [0054] Absatz [0065] Absatz [0074] - Absatz [0077]; Beispiel 1 Ansprüche 1-11	2
Y	EP 1 134 245 A2 (BAYER AG [DE]) 19. September 2001 (2001-09-19)	2
A	Absatz [0001] - Absatz [0004] Absatz [0009] - Absatz [0012] Absatz [0015] Absatz [0023] - Absatz [0027] Ansprüche 1, 3-8	1,3-7
	----- -/-	



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

16. Juli 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, Beatrice

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2016/046775 A1 (MAI FELIX D [DE] ET AL)	2
A	18. Februar 2016 (2016-02-18) Absatz [0039] Absatz [0049] - Absatz [0052] Absatz [0059] Absatz [0060] Ansprüche 1, 4, 7, 14 -----	1,3-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/083069

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2884590	A1	17-06-2015	CN 104604035 A 06-05-2015
			EP 2884590 A1 17-06-2015
			HK 1205594 A1 18-12-2015
			JP 5964187 B2 03-08-2016
			JP 2014060025 A 03-04-2014
			KR 20150058390 A 28-05-2015
			SG 10201800621Y A 28-03-2018
			SG 11201501663U A 28-05-2015
			TW 201413751 A 01-04-2014
			TW 201741416 A 01-12-2017
			US 2015237725 A1 20-08-2015
			WO 2014045931 A1 27-03-2014
EP 1134245	A2	19-09-2001	AT 278727 T 15-10-2004
			CA 2340500 A1 16-09-2001
			CN 1314424 A 26-09-2001
			DE 10012826 A1 20-09-2001
			DE 50103933 D1 11-11-2004
			DK 1134245 T3 07-02-2005
			EP 1134245 A2 19-09-2001
			ES 2230190 T3 01-05-2005
			HK 1040725 A1 02-09-2005
			JP 2001261773 A 26-09-2001
			KR 20010089997 A 17-10-2001
			PT 1134245 E 31-12-2004
			SI 1134245 T1 28-02-2005
			TW 550279 B 01-09-2003
			US 2001034404 A1 25-10-2001
US 2016046775	A1	18-02-2016	JP 2017531056 A 19-10-2017
			TW 201612280 A 01-04-2016
			US 2016046775 A1 18-02-2016
			WO 2016025603 A1 18-02-2016