

(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  
16. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/027123 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 3/34, (74) Gemeinsamer Vertreter: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH; 51369 Leverkusen (DE).  
C08L 77/00, B29C 45/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009263 (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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. August 2005 (27.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 043 825.0  
10. September 2004 (10.09.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÄFER, Marcus [DE/DE]; Schützenstr. 21, 47829 Krefeld (DE). JOACHIMI, Detlev [DE/DE]; Scheiblerstr. 103, 47800 Krefeld (DE). SCHMIDT, Michael [DE/DE]; Am Eick-erhof 13, 47800 Krefeld (DE). NENNEMANN, Arno [DE/DE]; Handstr. 18, 51469 Bergisch Gladbach (DE). SALEWSKI, Klaus [DE/DE]; Trautstr. 22, 47802 Krefeld (DE). JESCHKE, Kurt [DE/DE]; Ansbacher Str. 24, 40597 Düsseldorf (DE).

(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, IS, IT, LT, LU, LV, 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: USE OF THERMOPLASTIC POLYAMIDE COMPOSITE MATERIALS HAVING IMPROVED FLOW PROPERTIES, FOR PRODUCING MOULDED PARTS ACCORDING TO THIN WALL TECHNOLOGY

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON THERMOPLASTISCHEN POLYAMID-VERBUNDMATERIALIEN MIT VERBESSERTEN FLIEBEIGENSCHAFTEN ZUR HERSTELLUNG VON FORMTEILEN IN DÜNNWANDTECHNOLOGIE

(57) Abstract: The invention relates to the use of thermoplastic moulded masses consisting of polyamide and nanofillers, for producing moulded parts having wall thicknesses of between 0.1 mm and 1.0 mm, or moulded parts comprising elements having different wall thicknesses of between 0.1 mm and 1.0 mm.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung thermoplastischer Formmassen aus Polyamid und nanoskaligen Füllstoffen zur Herstellung von Formteilen mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1,0 mm oder von Formteilen mit Wanddickensprünge enthaltenden Elementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm.

WO 2006/027123 A1

**Verwendung von thermoplastischen Polyamid-Verbundmaterialien mit verbesserten Fließeigenschaften zur Herstellung von Formteilen in Dünnwandtechnologie.**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung thermoplastischer Formmassen aus Polyamid und nanoskaligen Füllstoffen im Spritzgussprozess zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen  
5 oder Formteilen mit großen Wanddickensprüngen.

Polyamide zeichnen sich durch eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften wie z.B. hohe Zähigkeit, hohe Temperaturfestigkeit u.a. aus, die ihnen im Bereich der technischen Thermoplaste einen festen Platz im Markt sichern. Diese Basiseigenschaften der Polyamide werden im Allgemeinen durch die Zugabe von Zusatzstoffen oder Additiven modifiziert. Polyamid und Additive zusammen  
10 ergeben die sogenannten Verbundmaterialien oder Formmassen. Durch Verarbeitung dieser Formmassen im Spritzgussprozess werden die sogenannten Formteile erhalten.

Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zugabe von Additiven, beispielsweise die Verstärkung durch Glasfasern, Glaskugeln, mineralischen Füllstoffen und Mischungen aus diesen, merklich erweitern. Eine Elastomermodifizierung verbessert die Schlagzähigkeit von Polyamiden.  
15 Polyamid-Verbundmaterialien sind hochwertige Thermoplaste, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit, sehr gute mechanische Eigenschaften, hohe Zähigkeiten, gute Resistenz gegenüber Chemikalien und leichte Verarbeitbarkeit auszeichnen. Durch die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten werden immer neue maßgeschneiderte Produkte für spezielle Einsatzgebiete entwickelt.

20 Die Anwendungspalette der Polyamide und Polyamid-Verbundmaterialien umfasst Fasern, Folien, Schmelzkleber und Formteile für die Elektro-, Bau-, Möbel- und Automobilindustrie. Verstärkte Polyamide zählen zu den hochwertigen Engineering-Produkten, die in verschiedenen Bereichen Metallanwendungen ersetzt haben.

Als teilkristalline Polymere mit sehr hohem Anteil an Wasserstoffbrücken haben die Polyamide  
25 niedrige Schmelzviskositäten. Polyamide mit relativen Viskositäten von 3 (gemessen in 1 %-iger Metakresollösung bei 25 °C) haben sich für die Herstellung von Formteilen in Spritzgießverfahren sehr bewährt. Für die Herstellung von Folien, Profilen, Rohren im Extrusionsverfahren und Halbzeugen für das Thermoformen werden Polyamide mit erhöhten Viskositäten verwendet. Für besonders dünnwandige Bauteile können beispielsweise Polyamide mit niedrigen Viskositäten  
30 verwendet werden.

Durch Zugabe von Additiven wie beispielsweise Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, Glasflakes, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat, Feldspat, Pigmente, Ruß und Graphit

wird aber die Schmelzviskosität derart beeinflusst, dass die Schmelze weniger fließfähig ist. Dies macht sich beispielsweise dadurch bemerkbar, dass beim Spritzguss ein höherer Fülldruck entsteht. Je höher der Füllstoffgehalt in der Schmelze ist, desto höher ist in der Regel auch der Fülldruck.

5 Unter Dünnwandtechnologie wird erfindungsgemäß die Technologie verstanden, die zur Herstellung von Formteilen mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1,0 mm oder zur Herstellung von Formteilen mit Wanddickensprüngen von Grundkörpern mit Wanddicken von 1,0 mm bis 5,0 mm und Zwischenelementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm verwendet wird. Beispielfür solche Anwendungen seien Filmscharniere oder Handygehäuse oder Trägerplatten für Elektroboxen genannt.

10 Die Reduzierung der Wanddicke ist das Ziel einer wirtschaftlichen und funktionellen Konstruktion. Gründe für die Verringerung der Wanddicke sind die Einsparung von Material und Fertigungskosten und eine Verkleinerung der Bauteile.

Bei Formteilen mit sehr geringer Wanddicke oder mit großen Wanddickensprüngen wird durch den Spritzgussvorgang die Formmasse mechanisch und thermisch stark beansprucht. Der qualitative Verlauf von Geschwindigkeit, Schergeschwindigkeit und Temperatur in Abhängigkeit vom Formteilquerschnitt ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in „Anwendungstechnische Information 1118 d,e; Bayer AG, 2000“. In Formteilquerschnitten hat die Geschwindigkeit für thermoplastische Formmassen ein charakteristisches Profil und die Schergeschwindigkeit weist in den randnahen Schichten ein Maximum auf. Der Einfluss der Scherwärme ist bei kleinen Durchmessern oder Wanddicken von hoher Bedeutung und kann ausgeprägte Temperaturspitzen hervorrufen, wodurch es zur Schädigung des Materials kommt.

Die Verbesserung der Fließfähigkeit von Polyamidschmelzen kann auf unterschiedliche Weisen erreicht werden. Beschrieben sind beispielsweise die Zugabe von Präpolymeren oder die Nachkondensation von Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht oder die Zugabe von reaktiven Komponenten während der Polymerisation.

Aus EP-A 0 272 695 ist die Verwendung von niedermolekularen Polyamiden zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit bekannt. Allerdings sind zwei Extrusionsschritte nötig, wobei das niedermolekulare Polyamid mit dem hochmolekularen Polyamid reagiert. Die mechanischen Eigenschaften werden durch Zugabe von niedrigviskoserer Komponenten jedoch beeinflusst.

30 In EP-A 0 966 497 ist die Copolymerisation von Polyamid 66 oder Polyamid 46 mit cycloaliphatischen Dicarbonsäuren oder Diaminen beschrieben, wobei auch ein fließverbessernder Effekt eintritt. Nachteilig an dem Verfahren ist jedoch, dass eine Copolymerisation erfolgt. Eine

Compoundierung ist nicht möglich, da keine kontrollierte Reaktion in der entsprechenden Zeitspanne ohne Zersetzung der Matrix erfolgen würde.

EP-A 0 553 617 offenbart die Herstellung niedermolekularer Schmelzen, die mit Füllstoffen versehen werden. Nachteilig ist jedoch, dass in einem zweiten Schritt eine Festphasennachkondensation am Granulat erfolgt. Die eigentliche Verarbeitung des Granulates zeigt  
5 keine Verarbeitungsvorteile durch Fließverbesserung.

US-A 6 525 166 offenbart Polyamide mit hoher Fließfähigkeit durch Copolymerisation von Lactamen mit tetrafunktionellen Säuren. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass es sich um einen Autoklavenprozess handelt. In weiteren Verfahrensschritten muss das Polyamid anschließend noch  
10 extrahiert und getrocknet werden. Weiterhin entstehen kurzkettige Polyamide, was einen Verlust in mechanischen Eigenschaften bedeutet.

Die Steifigkeit eines Formteils ist ein wichtiger Aspekt, der bei abnehmender Wanddicke von Formteilen zu beachten ist. Durch die Steifigkeit des Formteils wird dieses bei mechanischer Belastung gegen Verformung geschützt. Die Steifigkeit eines Formteils hängt unter anderem auch  
15 von dem E-Modul des verwendeten Materials ab. Neben einer verbesserten Fließfähigkeit sollten die Materialien für die Dünnwandtechnologie daher auch eine hohe Steifigkeit besitzen.

Der bisherige Stand der Technik zeigt Verbesserung der Fließfähigkeit von Formmassen auf Basis von Polyamiden durch chemische Modifizierung des Basisharzes oder Zugabe von niedermolekularen Verbindungen. Eine Verbesserung der Fließfähigkeit und Formmassen auf Basis von  
20 Polyamiden unter gleichzeitiger Verbesserung des E-Moduls, die es erlauben würde diese Formmassen im Mikrospritzguss zur Herstellung von Formteilen mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1,0 mm einzusetzen, ist bisher nicht bekannt.

Für viele Anwendungen im Spritzguss sind gerade aber niedrige Fülldrücke vorteilhaft. Dies gilt beispielsweise für das Füllen von Kavitäten mit geringen Wandstärken oder großen  
25 Wanddickensprüngen. Weiterhin können bei geringen Fülldrücken Maschinen mit geringerer Antriebsleistung oder geringerem Einspritzdruck verwendet werden. Auch das Spritzgusswerkzeug ist bei verringertem Fülldruck einer geringeren Belastung ausgesetzt, benötigt eine geringere Zuhaltkraft und kann dadurch preiswerter gestaltet werden.

Aufgabe der Erfindung war deshalb die Herstellung von Polyamid-Formmassen, die bei guten  
30 Eigenschaften wie E-Modul, Wärmeformbeständigkeit, Oberflächengüte und Dichte verbesserte Fließeigenschaften haben, was sich in einem erniedrigten Fülldruck beim Spritzgussprozess für dünnwandige Formteile mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm oder Formteilen mit

Wanddickensprünge enthaltenden Elementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm bemerkbar macht.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei der Herstellung von Polyamid-Nanofiller-Verbundstoffen, die oben beschriebenen Effekte erzielt werden. Besonders überraschend war, das  
5 durch die Zugabe von nanoskaligen Partikeln der Fülldruck der Formmasse erniedrigt wurde, während dem Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe den Fülldruck von Polyamidformmassen erhöhen. Weiterhin war besonders überraschend, dass der Effekt der Fülldruckerniedrigung insbesondere bei kleinen Wanddicken erhalten bleibt, sich sogar verstärkt. Wie die Experimente im Rahmen der vorliegenden Erfindung zeigten ist dieser Effekt auf das Wandgleiten  
10 der erfindungsgemäßen Formmassen zurückzuführen, wodurch das oben beschriebene charakteristische Strömungsprofil verändert wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung und Lösung der Aufgabe ist deshalb die Verwendung thermoplastischer Formmassen aus Polyamid und nanoskaligen Füllstoffen zur Herstellung von Formteilen mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1,0 mm oder Formteilen mit  
15 Wanddickensprünge enthaltenden Elementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm im Spritzgussprozess.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Spritzgussprozesse zur Herstellung von Formteilen mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1,0 mm oder von Formteilen mit Wanddickensprünge enthaltenden Elementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 thermoplastische Formmassen aus Polyamid und nanoskaligen Füllstoffen eingesetzt werden.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung Formteile hergestellt aus nanoskalige Partikel enthaltende Polyamid Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein erhöhtes E-Modul aufweisen und mittels reduziertem Fülldruck im Spritzgussprozess erhalten werden.

Überraschenderweise zeigen die Formmassen auf Basis von Polyamid und nanoskaligen  
25 Füllstoffen außerordentlich verbesserte Fließeigenschaften bei gleichzeitig erhöhtem E-Modul, die es erlauben, den Fülldruck beim Verpressen zu Formteilen deutlich zu reduzieren, wodurch es erst möglich wird, Formteile mit Wandstärken kleiner 1 mm, bevorzugt von 0,1 mm bis 1,0 mm, besonders bevorzugt von 0,15 mm bis 0,95 mm herzustellen.

Nanoskalige Füllstoffe sind Partikel, deren Längenabmessung in mindestens einer Dimension (eine  
30 wählbare Richtung) weniger als 1 Mikrometer beträgt. Nanoskalige Füllstoffe können unmodifiziert oder modifiziert vorliegen. Zu den nanoskaligen Füllstoffen gehören z.B. die Schichtsilikate, die synthetisch oder natürlich erhältlich sind. Zu ihnen gehören beispielsweise die Tonminerale Allevardit, Amesit, Beidellit, Bentonit, Fluorhectorit, Fluorvermiculit, Glimmer,

Halloysit, Hectorit, Illit, Montmorillonit, Muscovit, Nontronit, Palygorskit, Saponit, Sepiolit, Smectit, Stevensit, Talkum, Vermiculit und synthetische Talkum-Typen; außerdem die Alkalisilikate Maghemit, Magadiit, Kenyit, Makatit, Silinait, Grumantit, Revdit sowie deren hydratisierte Formen und die zugehörigen kristallinen Kieselsäuren. Außerdem können andere anorganische Schichtverbindungen wie Hydrotalcite, Doppelhydroxide und Heteropolysäuren eingesetzt werden.

- Modifizierungen an den nanoskaligen Füllstoffen können z.B. zur Vergrößerung der Schichtabstände bei Schichtsilikaten, zur besseren Verarbeitbarkeit oder zur Erhöhung der Phasenkompatibilität zwischen nanoskaligem Füllstoff und Polymermatrix verwendet werden.
- 10 Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Nanofiller-Verbundmaterialien können kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Verfahren können ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Bei der Verarbeitung können Verarbeitungshilfsmittel eingesetzt werden.

In der vorliegenden Erfindung haben die nanoskaligen Füllstoffe einen verstärkenden Einfluss und führen somit zu einem vorteilhaften mechanischen Profil. So werden z.B. die Steifigkeit und das E-Modul schon bei geringen Anteilen nanoskaliger Füllstoffe erhöht. Die Dichte der Verbundmaterialien ist häufig geringer als bei dem Zusatz nicht nanoskaliger Füllstoffe. Die nanoskaligen Füllstoffe können den Polyamidformmassen aber auch zur Verbesserung der Flammsechutzeigenschaften zugesetzt werden.

### Beispiele

Folgende Produkte wurden in den Beispielen verwendet:

- Polyamid 6: Durethan® B29, Firma Lanxess Deutschland GmbH, relative Viskosität  $\eta_{rel.} = 2,0$ ; 0,5 gewichtsprozentige Lösung in *m*-Kresol; LPDU 601-204, Firma Lanxess Deutschland GmbH, Polyamid 6 enthaltend 2 % Schichtsilikat, relative Viskosität  $\eta_{rel.} = 2,0$ ; 0,5 gewichtsprozentige Lösung in *m*-Kresol;
- Glasfaser: CS7928, Fa. Lanxess Deutschland GmbH
- Nanofiller: Schichtsilikat Nanomer® I.24TL, Firma Nanocor
- Glimmer: Mica AK40S, Firma Kemira
- 10 • Talkum: Mistron Vapor Regular® RP 6, Fa. Luzenac
- Ruß: Ketjenblack® EC-600 JD, Fa. Akzo Nobel
- Graphit: Graphit Grieß EG32, Fa. SGL Carbon Group

Die Herstellung der Verbundmaterialien erfolgte auf einem Zweiwellenextruder ZSK 32/2. Der Durchsatz betrug 10 kg/h, die Einstelltemperatur betrug 260°C. Die Schmelze wurde in Strängen in  
15 ein Wasserbad ausgetragen und anschließend granuliert. Nach Trocknung wurden die Granulate auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 320-210-500 bei Masstemperaturen von ca. 280°C und einer Werkzeugtemperatur von 80°C zu Normprüfkörpern verspritzt.

Die Messung des Fülldrucks erfolgt beim Spritzen der Normprüfkörper für den Zugversuch über einen Drucksensor angussnah am Spritzgießwerkzeug. Es wird der Druck an der  
20 Unstetigkeitsstelle im Werkzeuginnendruck-Verlauf zwischen dem flacheren Druckanstieg während der Formfüllphase und dem steileren Anstieg während der Verdichtungsphase der Schmelze bestimmt.

**Tabelle 1**

Einsatzstoff	Einheit	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B29	%	99,84			46,84	44,84	44,84	44,84	44,84	44,84
LPDU 601-204	%		99,84	49,84						
Glasfaser	%			50	50	50	50	50	50	50
Nanomer I.24TL	%				2	2				
Glimmer	%						2			
Talkum	%							2		
Ruß	%								2	
Graphit	%									2
Entformungsmittel	%	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Additiv	%				1	3	3	3	3	3
Fülldruck	bar	230	177	271	177	205	287	317	382	382
Zug-Modul	MPa	2830	4112	16118	16110	16380	15740	15966	15680	15800

\*: mit Additiv ist ein pulverförmiges Polyamid gemeint, das mit den jeweiligen Füllstoffen (Glimmer, Nanofiller, etc.) gemischt wird, um eine hohe Dosiergenauigkeit zu gewährleisten.

- 5 Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass durch Zugabe von 2 % Schichtsilikat der Fülldruck erniedrigt wird, während das Zug-Modul ansteigt (Beispiel 1 – 5). Dies ist bei Zugabe anderer anorganischer Füllstoffe nicht zu beobachten.



**Patentansprüche**

1. Verwendung thermoplastischer Formmassen aus Polyamid und nanoskaligen Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass diese im Spritzgussprozess zur Herstellung von Formteilen mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1 mm oder von Formteilen mit Wanddickensprünge  
5 enthaltenden Elementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm eingesetzt werden.
2. Herstellung von Formteilen mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1 mm oder von Formteilen mit Wanddickensprünge enthaltenden Elementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm, dadurch gekennzeichnet, dass thermoplastische Formmassen aus Polyamid und nanoskaligen Füllstoffen eingesetzt werden.
- 10 3. Formteile mit Wanddicken zwischen 0,1 mm und 1 mm oder Formteile mit Wanddickensprünge enthaltenden Elementen mit Wanddicken von 0,1 mm bis 1,0 mm erhältlich aus nanoskalige Partikel enthaltenden Polyamidformmassen dadurch gekennzeichnet, dass diese ein erhöhtes E-Modul aufweisen und mittels reduziertem Fülldruck im Spritzgussprozess erhalten werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/009263

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08K3/34 C08L77/00 B29C45/00

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)  
C08K C08L B29C

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, 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	WO 02/094534 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HECKMANN, WALTER; KLENZ, RAINER; MEHLER, CHRI) 28 November 2002 (2002-11-28) page 21, line 30 - page 22, line 8 page 25, line 30 - page 26, line 4 page 26, line 21 - page 26, line 30 claims 1,4,5,9	1-3
X	WO 01/85835 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; POPHUSEN, DIRK; KLINGELHOEFER, STEFANIE; JOA) 15 November 2001 (2001-11-15) page 3, line 21 - page 4, line 3 page 10, line 25 - page 10, line 27 example 3 claims 1-4	1-3
	-----	-/--

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2005

Date of mailing of the international search report

07/12/2005

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

Heidenhain, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/009263

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>URIBE-ARROCHA P ET AL: "Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection-molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 44, no. 8, April 2003 (2003-04), pages 2441-2446, XP004414583 ISSN: 0032-3861 page 2442, left-hand column - page 2442, left-hand column table 1 page 2444, right-hand column - page 2445, left-hand column</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/009263

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02094534	A	28-11-2002	DE	10125560	A1	28-11-2002
WO 0185835	A	15-11-2001	AU	6591301	A	20-11-2001
			DE	10022144	A1	15-11-2001
			EP	1282661	A1	12-02-2003
			JP	2003532773	T	05-11-2003
			TW	562828	B	21-11-2003
			US	2003153670	A1	14-08-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/009263

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
C08K3/34 C08L77/00 B29C45/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08K C08L B29C

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	WO 02/094534 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HECKMANN, WALTER; KLENZ, RAINER; MEHLER, CHRI) 28. November 2002 (2002-11-28) Seite 21, Zeile 30 - Seite 22, Zeile 8 Seite 25, Zeile 30 - Seite 26, Zeile 4 Seite 26, Zeile 21 - Seite 26, Zeile 30 Ansprüche 1,4,5,9	1-3
X	WO 01/85835 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; POPHUSEN, DIRK; KLINGELHOEFER, STEFANIE; JOA) 15. November 2001 (2001-11-15) Seite 3, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 3 Seite 10, Zeile 25 - Seite 10, Zeile 27 Beispiel 3 Ansprüche 1-4	1-3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/12/2005

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

Heidenhain, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>URIBE-ARROCHA P ET AL: "Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection-molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 44, Nr. 8, April 2003 (2003-04), Seiten 2441-2446, XP004414583 ISSN: 0032-3861 Seite 2442, linke Spalte - Seite 2442, linke Spalte Tabelle 1 Seite 2444, rechte Spalte - Seite 2445, linke Spalte</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-3

**INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009263

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02094534 A	28-11-2002	DE 10125560 A1	28-11-2002
WO 0185835 A	15-11-2001	AU 6591301 A	20-11-2001
		DE 10022144 A1	15-11-2001
		EP 1282661 A1	12-02-2003
		JP 2003532773 T	05-11-2003
		TW 562828 B	21-11-2003
		US 2003153670 A1	14-08-2003