

(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
11. März 2010 (11.03.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/026160 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 5/18 (2006.01) **C08J 5/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/061344

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. September 2009 (02.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08163852.0 8. September 2008 (08.09.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEININGER, Helmut** [DE/DE]; Dr.-Ernst-Kilb-Weg 15, 67551 Worms (DE). **GIBON, Cecile** [FR/DE]; E7, 7, 68159 Mannheim (DE). **WEBER, Martin** [DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE). **BREINER, Thomas** [DE/DE]; Rieslingstr. 53, 69514 Laudendach (DE). **HECKMANN, Walter** [DE/DE]; Geiersbergstr. 2, 69469 Weinheim (DE). **GÖRTZ, Hans-Helmut** [DE/DE]; Am Wurmberg 11, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstr. 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING FLAT MOLDED MEMBERS OR FILMS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FLÄCHIGER FORMKÖRPER ODER FOLIEN

(57) Abstract: The manufacture of flat molded members or films that have anisotropic thermal expansion coefficients is done from extrudable thermoplastic polymer molding materials by filling the thermoplastic polymer molding materials with lamellar layered silicates that have a diameter in the range of 10 to 1000 nm and an aspect ratio from 1 to 5 to 1 to 10000, extruding the filled thermoplastic polymer molding materials and subsequently uniaxially or biaxially stretching the extrudate into flat molded members or films.

(57) Zusammenfassung: Die Herstellung flächiger Formkörper oder Folien mit anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgt aus extrudierbaren thermoplastischen Polymerformmassen durch Füllen der thermoplastischen Polymerformmassen mit plättchenförmigen Schichtsilikaten, die einen Durchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm und ein Aspektverhältnis im Bereich von 1 zu 5 bis 1 zu 10000 aufweisen, Extrusion der gefüllten thermoplastischen Polymerformmassen und nachfolgende uniaxiale oder biaxiale Verstreckung des Extrudats zu flächen Formkörpern oder Folien.



WO 2010/026160 A1

Verfahren zur Herstellung flächiger Formkörper oder Folien

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung flächiger Formkörper oder Folien mit anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus extrudierbaren thermoplastischen Polymerformmassen.

10 Bauteile aus thermoplastischen Kunststoffen haben gegenüber aus Metall gefertigten Teilen zahlreiche Vorteile, aber auch entscheidende Nachteile. Zu den Vorteilen zählen die geringe Dichte, die zu deutlicher Gewichtsersparnis führt; die rationelle Verarbeitbarkeit im Spritzguß, die ein hohes Maß an Flexibilität im Design zulässt; die inhärente Korrosionsfestigkeit, die eine spezielle Korrosionsschutzmaßnahme überflüssig macht, und die einfache Integration von Kunststoffbauteilen in Metallkonstruktionen. Auf der
15 Seite der Nachteile stehen u. a. die geringe Dimensionsstabilität, die auf die oft hohe Wasseraufnahme, die geringe Wärmeformbeständigkeit (Temperaturabhängigkeit der Steifigkeit) und die hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE: Coefficient of Thermal Expansion) der Polymere zurückzuführen ist, und die daraus erwachsenden Fertigungsprobleme. Speziell im Automobilbau sind Karosserieanbauteile aus Kunststoff
20 folglich bestenfalls nur inline und nicht, wie gewünscht, online zu verarbeiten, im Regelfall sogar nur offline, d.h. die Komponenten müssen am Ende der Lackierstraße assembliert werden. Damit verbunden sind neben Zusatzkosten auch Farbanpassungsprobleme.

- 25 Größenordnungsmäßig liegt der CTE der Metalle bei $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, der der Polymere unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) bei $100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, also um den Faktor 10 höher. Während der CTE der Metalle weitgehend temperaturunabhängig ist, nimmt der der Polymere beim Überschreiten der T_g noch um den Faktor zwei bis drei zu.

- 30 Die Verwendung plättchenförmiger anorganischer Füllstoffe, beispielsweise Schichtsilikate, als Füllstoff in Polymerformmassen ist bekannt.

Die WO 2006/029138 betrifft die Herstellung wasserlöslicher Polyamidzusammensetzungen, die zu Filmen und Folien weiterverarbeitet werden können. Dabei können
35 Schichtsilikate mit verwendet werden. Zur Herstellung wird eine alkoholische Lösung des Polymers mit Schichtsilikaten vermischt und zu Filmen oder Folien vergossen. Die Folien können in der Verpackungsindustrie eingesetzt werden.

- Die JP-A-57083551 betrifft Vermiculit-gefüllte Polyamidharzzusammensetzungen mit
40 verbesserter Härte und Dehnung. Dazu wird Vermiculit mit einem Aspektverhältnis von

> 5 in Nylon-66 eingebracht und spritzgegossen. Es wurden unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten in Extrusionsrichtung und senkrecht dazu gemessen.

5 In Polymer 43 (2002), Seiten 6727 bis 6741 wird das thermische Expansionsverhalten von Nylon-6-Nanokompositen beschrieben. Dazu wurden Schichtsilikate in Nylon-6 eingearbeitet und die Formmassen extrudiert. Die Extrusion führte zu Formkörpern mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die für die drei Raumrichtungen unterschiedlich waren. Hieraus wurde die nicht-statistische Orientierung der delaminierten Schichtsilikate abgeleitet.

10

Die mit bisherigen Verfahren zufällig und damit undefiniert erhaltene Orientierung der Schichtsilikate und die damit verbundene Anisotropie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist jedoch nicht ausreichend für Anwendungen, die einen in zwei Raumrichtungen reduzierten thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfordern. Dies betraf
15 insbesondere auch im Spritzguss hergestellte Produkte mit einer Wandstärke von weniger als 1 mm.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, die thermische Ausdehnung, insbesondere auch oberhalb der Glasübergangstemperatur, polymerer Werkstoffe bzw. Formkörper erheblich abzusenken. Da flächig einzupassende, dreidimensionale Bauteile im Fokus des Interesses stehen, muss der CTE in zwei Dimensionen reduziert werden. Änderungen in der dritten Dimension, der Dicke des Bauteils, sind weniger oder nicht relevant. Die hierfür notwendigen Veränderungen am Werkstoff, dessen Blend- oder Compound-Zusammensetzung sollen vorzugsweise nicht mit einer Abnahme der Zähigkeit, also einer Versprödung des Materials, verbunden sein.
25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung flächiger Formkörper oder Folien mit anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus extrudierbaren thermoplastischen Polymerformmassen durch Füllen der thermoplastischen Polymerformmassen mit plättchenförmigen Schichtsilikaten, die einen Durchmesser im Bereich von 10 nm bis 1000 nm und ein Aspektverhältnis im Bereich von 1 zu 5 bis 1 zu 10.000 aufweisen, Extrusion der gefüllten thermoplastischen Polymerformmassen und nachfolgende uniaxiale oder biaxiale Verstreckung des Extrudats zu flächigen Formkörpern oder Folien.
30

35

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass durch ein uniaxiales oder biaxiales Verstrecken des durch Scherung und Dehnung in der Extrusionsdüse bereits vororientierten Extrudats zu einem flächigen Formkörper oder einer Folie eine ausreichend hohe Orientierung der Schichtsilikate erreicht werden kann, so dass der thermische Ausdehnungskoeffizient in der Ebene der Fläche gering ist, während er senkrecht zur Fläche
40

hoch ist. Hierdurch werden Formkörper oder Folien zugänglich, in denen der CTE in zwei Dimensionen reduziert ist.

Grundsätzlich ausnutzen lässt sich dabei zur Reduzierung des CTE die gegenüber
5 Polymeren geringe thermische Ausdehnung anorganischer Verbindungen. Werden diese Verbindungen als Pulver in ein Polymer homogen compoundiert, verringert sich der CTE einer Mischungsregel folgend linear und isotrop mit der Konzentration des Füllstoffes. Da der CTE der Füllstoffe bei etwa $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt, sind nach bekannten Verfahren zur Erzielung nennenswerter Effekte sehr hohe Füllstoffkonzentrationen er-
10 forderlich, die sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften, namentlich die Zähigkeit des Werkstoffs, auswirken. Überraschend zeigte sich, dass mit vorzugsweise sehr dünnen, plättchenförmigen, d.h. quasi zweidimensionalen Teilchen, bereits in geringen Konzentrationen eine große CTE-Reduktion erreicht werden konnte, wenn diese in der Polymermatrix möglichst homogen dispergiert und in einer Ebene möglichst gut orien-
15 tiert vorliegen. Zusätzlich zeigten diese Materialien eine signifikante Erhöhung der Steifigkeit (E-Modul) und Wärmeformbeständigkeit aber kaum eine Abnahme der Zähigkeit. Als plättchenförmige Füllstoffe wurden bevorzugt organomodifizierte Montmorillonite (MMT) eingesetzt, die sich gut exfolieren und verteilen lassen.

20 Die uniaxiale oder biaxiale Verstreckung des Extrudats zu flächigen Formkörpern oder Folien kann durch beliebige geeignete Verfahren erreicht werden. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Extrusion bevorzugt aus einer Breitschlitzdüse mit nachfolgender uniaxialer oder biaxialer Verstreckung der extrudierten Folie. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Extrusion vorzugsweise aus
25 einer Ringdüse mit nachfolgender biaxialer Verstreckung durch Blasen bzw. Blasformen. Entsprechende Verfahren bzw. entsprechende Düsengeometrien und Vorrichtungen sind dem Fachmann bekannt.

Zum Erhalt höherer Schichtdicken können die extrudierten und verstreckten Formkörper oder Folien in Stapeln z. B. heiß aufeinander abgelegt, verpresst oder laminiert
30 werden. Unter diesem Verfahrensschritt leiden weder die Verteilung noch die Orientierung des Füllstoffs. Auf den Laminierprozess kann verzichtet werden, wenn die schmelzflüssigen, in einem Koextrusionsprozess hergestellten Lagen aufeinander abgelegt werden. Es kann sich zur Kalibrierung der Schichtdicke eine Kalanderstufe oder
35 zur Erhöhung der Orientierung die Behandlung in einem Streckrahmen anschließen.

Ein Vorteil der Folientechnologie liegt dabei in der Flexibilität der Materialkombination. Filme mit niedrigem CTE lassen sich kombinieren mit Filmen, deren funktionelle Eigenschaften, beispielsweise Diffusionsbarriere, Zähigkeit, Flammenschutz, Optik usw. für das
40 Gesamtprodukt von Bedeutung sind.

Mindestens eine schichtsilikat-gefüllte Folie kann mit mindestens einer anderen thermoplastischen Kunststoffolie, die z. B. zur Eigenschaftsmodifikation, z. B. bezüglich der Diffusionssperre oder der Schlagzähigkeit, dient, zu einem Verbund kombiniert werden. Der Folienstapel kann durch Coextrusion hergestellt werden, wobei weitere
5 Folienlagen oder Folienstapel durch Laminieren hinzugefügt werden können.

Aus den Formkörpern oder Folien können nachfolgend durch Fließpressverfahren oder durch Thermoformen Formkörper hergestellt werden. Diese Formkörper werden insbesondere im Automobilbau eingesetzt. Hierbei kommen insbesondere Karosserie-
10 Außenteile wie Kotflügel, Motorhauben, Türen und Heckklappen in Betracht, wie auch Innenausbauteile im Kraftfahrzeug.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck „flächiger Formkörper“ einen Formkörper, der sich überwiegend in zwei Dimensionen und nur in geringem
15 Umfang in eine dritte Dimension erstreckt. Beispielsweise können die Länge und Breite des Formkörpers jeweils mindestens 10x, bevorzugt mindestens 20x so groß sein wie die Dicke des Formkörpers.

Der Ausdruck „anisotrope thermische Ausdehnungskoeffizienten“ bedeutet, dass ein
20 Formkörper in mindestens einer der drei Raumrichtungen einen von den anderen Raumrichtungen abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Bevorzugte Formkörper oder Folien gemäß der vorliegenden Erfindung weisen senkrecht zur Fläche einen erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf und innerhalb der Fläche einen gegenüber einem nicht gefüllten Polymer verminderten thermischen
25 Ausdehnungskoeffizienten.

Der Ausdruck „plättchenförmig“ bedeutet für die Schichtsilikate, dass sie bei einem Durchmesser im Bereich von 10 nm bis 1000 nm ein Aspektverhältnis im Bereich von 1
30 zu 5 bis 1 zu 10000 aufweisen.

Das im Verfahren nachfolgende uniaxiale oder biaxiale Verstrecken des Extrudats führt vorzugsweise zu einem Verstreckverhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 20, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 8.

35 Im erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige geeignete plättchenförmige Schichtsilikate eingesetzt werden. Bevorzugte Schichtsilikate haben einen Durchmesser im Bereich von 15 nm bis 500 nm, insbesondere 20 nm bis 500 nm. Das Aspektverhältnis beträgt dabei vorzugsweise 1 zu 5 bis 1 zu 1000, insbesondere 1 zu 10 bis 1 zu 100. Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise weniger als 50 nm, besonders bevor-
40 zugt weniger als 10 nm, insbesondere weniger als 2 nm.

Die Schichtsilikate können auf beliebigen Silikaten basieren, beispielsweise Montmorilloniten, Aluminium- oder Magnesiumsilikaten, Bentoniten, Vermiculiten usw. Weitere geeignete Schichtsilikate sind Hectorit, Saponit, Beidellit, Nontronit.

5

Geeignete Schichtsilikate sind in der eingangs aufgeführten Literatur beschrieben. Weitere geeignete Schichtsilikate sind in WO 2008/063198 und US 5,747,560 beschrieben.

Die Schichtsilikate können unbehandelt oder organomodifiziert sein. Bevorzugt werden organomodifizierte Schichtsilikate eingesetzt. Eine derartige Organomodifizierung ist beispielsweise in WO 2008/063198 beschrieben. Dazu werden die Schichtsilikate mit organischen Verbindungen umgesetzt, die eine Endgruppe aufweisen, die mit dem Polymer der thermoplastischen Formmasse kompatibel ist und zudem eine Ankergruppe zur Bindung an das Schichtsilikat.

15

Bevorzugt wird das Schichtsilikat modifiziert durch eine Kationenaustauschreaktion mit einem geeigneten organischen Salz wie einem quartären Ammonium-, hosphonium- oder Imidazoliumsalz. Vorzugsweise entsprechen geeignete quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3R^4N^+$, worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander lineare, verzweigte oder aromatische Kohlenwasserstoffreste bedeuten. Anstelle von Stickstoff kann auch Phosphor in den Kationen vorliegen. Geeignete Modifizierungen sind in WO 2008/063198 beschrieben.

20

Die Kohlenwasserstoffreste können ferner durch Hydroxylgruppen oder Säuregruppen modifiziert sein.

Beispielsweise kann ein quartäres Ammoniumgegenion eine Methylgruppe, zwei Hydroxymethylgruppen und eine von Talg abgeleitete Gruppe aufweisen (C_{14-18} -Rest).

Ferner können auch Aminosäuren in protonierter Form als Kationen eingesetzt werden, beispielsweise C_{6-14} -Aminosäuren. Geeignete Schichtsilikate sind beispielsweise von Rockwood Additives (Southern Clay Products) erhältlich. Zudem können beispielsweise Arginotech-Schichtsilikate von B+M Nottenkämper Gesellschaft für Bergbau und Mineralstoffe mbH und Co. KG eingesetzt werden.

30

Die Menge der Schichtsilikate kann nach den praktischen Erfordernissen eingestellt werden. Üblicherweise beträgt der Anteil in den thermoplastischen Polymerformmassen 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymerformmasse.

35

40

Die Menge hängt vom Verteilungsgrad der Schichtsilikate in den Polymerformmassen ab. Wird das Schichtsilikat der fertigen Polymerformmasse beigelegt und beispielsweise in einem Extruder zugemischt, so wird die Menge höher gewählt werden müssen als beim Einmischen des Schichtsilikats in ein Monomergemisch bereits bei der Herstellung des Polymeren.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim Einarbeiten in einem Extruder, wie einem Zweischnecken-Extruder, keine so homogene Verteilung erreicht werden kann wie bei der in-situ-Polymerisation. Je besser die Verteilung und Exfolierung der Schichtsilikate ist, umso geringer kann die eingesetzte Menge sein.

Zudem ist es erfindungsgemäß möglich, der thermoplastischen Polymerformmasse zusätzliche weitere anorganische Füllstoffe zuzusetzen. Bei diesen Füllstoffen handelt es sich insbesondere um teilchenförmige Füllstoffe, insbesondere um Talkum. Die Menge der eingesetzten weiteren Füllstoffe liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

Bevorzugt können bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymerformmasse, an weiteren anorganischen Füllstoffen mit verwendet werden.

Die thermoplastische Polymerformmasse kann aus beliebigen geeigneten thermoplastischen Polymerformmassen ausgewählt werden. Vorzugsweise ist das zugrunde liegende thermoplastische Polymer ausgewählt aus Polyamiden, Polyoxymethylen, Polyalkylenterephthalat wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, Polysulfonen, Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrolen, Polyethern, Polyester, Polymethyl(meth)acrylaten oder Copolymeren oder Gemischen davon, die zusätzlich Kautschuke enthalten können. Die Polymere können schlagzäh ausgerüstet sein. Besonders bevorzugt werden Polyamide und deren Blends mit PC, ABS, etc. eingesetzt.

Die Herstellung der thermoplastischen Polymere ist allgemein bekannt. Die Polymere können ferner weitere Inhaltsstoffe enthalten wie Licht- und Wärmestabilisatoren, Farbstoffe, Formtrennmittel, Flammenschutzmittel usw.. Auch die Mitverwendung von faserförmigen Füllstoffen wie Glasfasern oder Kohlenstofffasern ist möglich.

Die Schmelzeviskositäten der bevorzugt eingesetzten thermoplastischen Polymere liegen bevorzugt im Bereich von 50 Pas bis 3500 Pas.

Bei der Herstellung erfolgt die Extrusion vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 220 °C bis 280 °C. Bei der Verstreckung weisen die Polymerfolien oder Filme vorzugsweise noch eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 200 °C auf.

- 5 Die Erfindung betrifft auch Formkörper oder Folien, die nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

Bei Folien beträgt die Schichtdicke vorzugsweise 50 µm bis 300 µm. Für Lamine oder Formkörper, die aus mehreren Folien bestehen, beträgt die Dicke vorzugsweise
10 1 mm bis 4 mm.

Die erfindungsgemäßen Formkörper oder Folien werden insbesondere im Automobilbau eingesetzt.

- 15 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Es wurden thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyamid und organomodifizierten Montmorilloniten (MMT) eingesetzt.
20

Homogene Verteilung

Zur homogenen Dispergierung der MMTs wurden zwei Wege beschrieben. In einem thermoplastischen Polymer können die MMTs durch direkte Compoundierung im Zweischnellen-Extruder gut verteilt werden (z.B. PA6/MMT-1). Eine bessere Verteilung der MMTs und folglich in ihrer Wirkung auch effizientere Teilchen wurden in in-situ mit Caprolactam polymerisierten Produkten gefunden (z.B. PA6/MMT-2).
25

30 Orientierung des Füllstoffs

In dünnwandigen, kleiner als 1 mm starken, im Spritzguss hergestellten Produkten erwies sich die Orientierung der MMTs als nicht ausreichend und nicht definiert einstellbar. Hingegen konnte die gewünschte planare Orientierung in Folien, die durch Extrusion aus einer Breitschlitzdüse und anschließende uniaxiale oder biaxiale Verstreckung hergestellt wurden, erzielt werden. Dies trifft auch auf Blasfolien zu, die verfahrensüblich durch Extrusion einer Schmelze aus einer Ringdüse und nachfolgende biaxiale Verstreckung (Blasen) hergestellt wurden. Die typische Stärke der Folien liegt unter
35 300 µm.

- Da die Wandstärken realer Bauteile im Bereich einiger Millimeter liegen, werden einzelne Folienlagen in Stapeln heiß verpresst oder laminiert bzw. in einem Coextrusionsprozess hergestellt. Unter diesem Verfahrensschritt leidet weder die Verteilung noch die Orientierung des Füllstoffes. An den so hergestellten, aus fest verschweißten
- 5 Folienstapeln bestehenden Halbzeugen wurden die in den Ausführungsbeispielen zitierten CTE-Messwerte ermittelt.

Einsatzstoffe

10 Komponente A

A1: Polyamid 6 mit einer Viskositätszahl VZ von 150 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C nach ISO 307

- A2: Ein in-situ polymerisiertes Polyamid 6, das wie folgend hergestellt wird:
- 15 (Herstellung der Komponente A in Gegenwart der Komponente B)

1 kg des Schichtsilikates B2 wird in 19 kg Caprolactam und 0,2 kg Wasser gelöst bzw. suspendiert. Nach Zugabe von 10 g Propionsäure und 5 l Wasser wird die Mischung in einem Rührkessel auf 270 °C erhitzt, wobei der Kesselinnendruck 17 bar beträgt.

- 20 Nach einer einstündigen Vorkondensation wird das Gefäß über einen Zeitraum von 2 Stunden entspannt und anschließend 1 Stunde nachkondensiert. Die Schmelze wird aus dem Kessel ausgetragen und granuliert. Das Granulat wird 24 Stunden mit heißem Wasser extrahiert, getrocknet und anschließend 22 Stunden bei 180 °C getempert.

- 25 Das Ausgangsmaterial weist folgende Eigenschaften auf:

VZ = 163 ml/g

AEG = 32 mmol/kg

CEG = 104 mmol/kg

30 Komponente B

B1: Cloisite 30B® (Southern Clay Products, Gonzales, TX, USA), mit quartärem Ammoniumsalz hydrophobiertes Phyllosilikat.

B2: SCPX 1304® (Southern Clay Products, Gonzales, TX, USA), mit quarternärer C₁₂-Aminosäure hydrophobiertes Phyllosilikat.

35

Komponente C

C1: Talkum IT Extra® (Norwegian Talc, Bad Soden, DE)

Komponente D

- 40 D1: Irganox 670® (Ciba Specialty Chemicals, CH)

Beispiel 1 (P1)

Komponente A1 wird in Kombination mit 5 Gew.-% der Komponente B1 verwendet.

5 Komponente D1 wird in einer Konzentration von 0,2 Gew.-% zugegeben. Die Konfektionierung des PA6 Nanocomposite erfolgt mittels eines Zweischnellen-Extruders ZSK25 der Fa. Werner & Pfleiderer bei 250 °C. Dabei werden alle Komponenten vorgemischt und der Premix in den Einzug des Extruders gegeben. Das erhaltene Compound wird granuliert.

10

Folien werden durch Extrusion auf einer Blasfolienanlage (Fa. Weber) hergestellt. Der Schneckendurchmesser des Extruders beträgt 50 mm. Der Extruder wird bei 50 Upm mit einem Durchsatz von 5,4 kg/h, zwischen 240 °C (Zone 1) und 260 °C (Zone 3) betrieben.

15

Das Blasverhältnis beträgt 1 : 2 und die Abzugsgeschwindigkeit 4,8 m/min. Die erhaltene Folie hat eine Dicke von ca. 50 µm. Aus dieser Folie werden dicke Prüfkörper hergestellt. Mehrere Folien werden hierzu zu einer Gesamtdicke von 6 mm gestapelt und während 9 Minuten unter 3 bar bei 225 °C verpresst. Das erhaltene Produkt (P1

20

genannt) ist ca. 5 mm dick und wird für weitere Charakterisierungen verwendet.

Beispiel 2 (P2)

Die Komponente A2 wird mit der Komponente A1 bis zu einer 2 gew.-%igen Konzentration der Komponente B2 verdünnt und weiter mit 2 Gew.-% der Komponente C1 und 0,2 Gew.-% der Komponente D1 gemischt. Die Konfektionierung des PA6-Nanocomposite erfolgt mittels eines Zweischnellen-Extruders ZSK 25 bei 250 °C. Dabei werden alle Komponenten vorgemischt und der Premix in den Einzug des Extruders gegeben. Das erhaltene Compound (P2 genannt) wird granuliert.

30

Folien werden durch Extrusion auf einer Blasfolienanlage (Fa. Weber) hergestellt. Der Schneckendurchmesser des Extruders beträgt 50 mm. Der Extruder wird bei 50 Upm mit einem Durchsatz von 5,4 kg/h, zwischen 240 °C (Zone 1) und 260 °C (Zone 3) betrieben. Das Blasverhältnis beträgt 1 : 2 und die Abzugsgeschwindigkeit 5 m/min. Die

35 erhaltene Folie hat eine Dicke von ca. 50 µm. Aus dieser Folie wird ein dicker Teil hergestellt. Mehrere Folien werden zusammen zu einer Gesamtdicke von 6 mm gestapelt und während 9 Minuten unter 3 bar bei 225 °C verpresst. Das erhaltene Teil (P2 genannt) ist ca. 5 mm dick und wird für die weitere Charakterisierung verwendet.

Beispiel 3 (P3)

Komponente A2 wird als reines Produkt verwendet. Folien werden durch Extrusion auf einer Flachfolienanlage (Fa. Weber, Model ZE30) hergestellt. Der Extruder wird bei 75 Upm und zwischen 230 °C (Temperatur des ersten Zylinders), 240 °C (Temperatur der Düse) und 250 °C (Mitte des Extruders) betrieben. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 4,2 m/min. Die erhaltene Folie hat eine Dicke von ca. 200 µm. Aus dieser Folie werden dicke Prüfkörper hergestellt. Mehrere Folien werden hierzu zu einer Gesamtdicke von 6 mm gestapelt und während 9 Minuten unter 3 bar bei 225 °C verpresst. Das erhaltene Teil (P3 genannt) ist ca. 5 mm dick und wird für die weitere Charakterisierung verwendet.

Vergleichsbeispiel 1 (P4)

Komponente A1 wird als reines Produkt verwendet. Folien werden durch Extrusion auf einer Flachfolienanlage (Fa. Weber, Model ZE30) hergestellt. Der Extruder wird bei 75 Upm und zwischen 230 °C (Temperatur des ersten Zylinders und der Düse) und 250 °C (Mitte des Extruders) betrieben. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 4,2 m/min. Die erhaltene Folie hat eine Dicke von ca. 250 µm. Aus dieser Folie werden dicke Prüfkörper hergestellt. Mehrere Folien werden hierzu zu einer Gesamtdicke von 6 mm gestapelt und während 9 Minuten unter 3 bar bei 225 °C verpresst. Das erhaltene Teil (P4 genannt) ist ca. 5 mm dick und wird für die weitere Charakterisierung verwendet.

Vergleichsbeispiel 2 (P5)

Die Komponente A1 wird in Kombination mit 5 Gew.-% der Komponente B1 verwendet. Die Komponente D1 wird in einer Konzentration von 0,2 Gew.-% zugegeben. Die Konfektionierung des PA6-Nanocomposite erfolgt mittels eines Zweischnellen-Extruders ZSK25 bei 250 °C. Dabei werden alle Komponenten als Premix vorgemischt und in den Einzug des Extruders gegeben. Das erhaltene Compound wird granuliert. Das getrocknete Granulat wird mit einer Massetemperatur von 260 °C in einer Spritzgussmaschine zu 60 mm x 10 mm x 0,8 mm Zugstäben verarbeitet, wobei die Werkzeugtemperatur 35 °C beträgt.

35 Bestimmung des CTE (thermischer Ausdehnungs-Koeffizient)

Die CTEs werden in den drei Richtungen (Fließrichtung, Querrichtung und über der Dicke) in einem TMA-SS6000 Gerät der Firma Seiko bestimmt. Die Probenoberfläche wird zuerst abgeschliffen, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Die Probe wird in die Messzelle eingelegt und vor der Messung auf 140 °C erhitzt, um sicher zu stellen, dass

die Probe trocken ist. Die anschließende Messung der CTEs wird jeweils mit einer Heizungsrate von 1 K/min unter einer Last von 20 mN im Temperaturbereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

- 5 Die Ergebnisse werden als Mittelwert angegeben, wenn sie sich auf einen Temperaturbereich beziehen. Zwei Temperaturbereiche werden unterschieden: für Temperaturen unterhalb T_g ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis ca. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) und für Temperaturen oberhalb T_g (ca. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ferner wurde der CTE bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt.

| | | | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 |
|--------------------------------|--------------------------|---|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| Komponente | A1 | | 94,8 | 57,8 | 0 | 100 | 94,8 |
| | A2 | | 0 | 40 | 100 | 0 | 0 |
| | B1 | | 5 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| | B2 | | 0 | 5% in A2 | 5% in A2 | 0 | 0 |
| | C1 | | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | D1 | | 0,2 | 0,2 | 0 | 0 | 0,2 |
| Verarbeitung | | | geblasene Folie | geblasene Folie | extrudierte Folie | extrudierte Folie | Brandstab (Spritzguß) |
| CTE ($10^{-6} \cdot K^{-1}$) | $-40^{\circ}C < T < T_g$ | F | 59 | 44 | 41 | 68 | 62 |
| | | T | 57 | 51 | 45 | 73 | 51 |
| | | P | 95 | 116 | 112 | 85 | 101 |
| | $T_g < T < 120^{\circ}C$ | F | 81 | 39 | 49 | 110 | 100 |
| | | T | 83 | 51 | 61 | 114 | 63 |
| | | P | 208 | 250 | 214 | 155 | 220 |
| | $T = 120^{\circ}C$ | F | 88 | 36 | 49 | 121 | 108 |
| | | T | 91 | 49 | 63 | 134 | 65 |
| | | P | 253 | 308 | 268 | 199 | 266 |
| CVE ($10^{-6} \cdot K^{-1}$) | $-40^{\circ}C < T < T_g$ | | 211 | 211 | 198 | 226 | 214 |
| | $T_g < T < 120^{\circ}C$ | | 373 | 340 | 323 | 378 | 383 |
| | $T = 120^{\circ}C$ | | 432 | 393 | 381 | 455 | 439 |

F bezeichnet den in Flussrichtung,

T den in Querrichtung (transversal zur Flussrichtung, in der Folienebene) und

5 P den senkrecht zur Folienebene (über eine Folienstärke) gemessenen CTE.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung flächiger Formkörper oder Folien mit anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus extrudierbaren thermoplastischen Polymerformmassen durch Füllen der thermoplastischen Polymerformmassen mit plättchenförmigen Schichtsilikaten, die einen Durchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm und ein Aspektverhältnis im Bereich von 1 zu 5 bis 1 zu 10000 aufweisen, Extrusion der gefüllten thermoplastischen Polymerformmassen und nachfolgende uniaxiale oder biaxiale Verstreckung des Extrudats zu flächen Formkörpern oder Folien.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Extrusion aus einer Breitschlitzdüse mit nachfolgender uniaxialer oder biaxialer Verstreckung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Extrusion aus einer Ringdüse mit nachfolgender biaxialer Verstreckung durch Blasen erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die extrudierten und verstreckten Formkörper oder Folien zur Erhöhung der Schichtdicke in Stapeln aufeinander abgelegt, verpresst oder laminiert werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung von Formkörpern nachfolgend durch Fließpressverfahren oder durch Thermoformen erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Schichtsilikate organomodifiziert sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllen der thermoplastischen Polymerformmassen mit dem plättchenförmigen Schichtsilikat vor oder bei der Herstellung des Polymers aus Monomeren erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer der thermoplastischen Polymerformmasse ausgewählt ist aus Polyamiden, Polyoxymethylenen, Polyalkylenterephthalaten, Polysulfonen, Polyolefinen, Polystyrolen, Polyethern, Polyestern, Polymethyl(meth)acrylaten oder Copolymeren oder Gemischen davon, die zusätzlich Kautschuke enthalten können.

14

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen Polymerformmassen zusätzlich weitere anorganische Füllstoffe enthalten.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schichtsilikat-gefüllte Folie mit mindestens einer anderen thermoplastischen Kunststoffolie zu einem Verbund kombiniert wird.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Folienstapel durch Coextrusion hergestellt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass zum Folienstapel weitere Folienlagen oder Folienstapel durch Laminieren hinzugefügt werden.
- 15 13. Formkörper oder Folien, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 20 14. Verwendung von Formkörpern oder Folien gemäß Anspruch 13 im Automobilbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/061344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J5/18 C08J5/00

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)
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, 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 2004/005376 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH [DE]; KONRAD MATTHIAS [DE]; PEIFFER HER) 15 January 2004 (2004-01-15) page 8, line 9 - page 9, line 26; claims 1,5,7-11,14-17; example 1 ----- | 1,2,4-14 |
| X | EP 0 598 836 B (ALLIED SIGNAL INC [US]) 15 October 1997 (1997-10-15) page 11, line 37 - page 13, line 53; claims 1,4; example 1 ----- | 1,14 |
| X | EP 1 156 073 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 21 November 2001 (2001-11-21) paragraphs [0019], [0020]; claims 1,4,9,10; example 1 ----- -/-- | 1,14 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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

2 Dezember 2009

Date of mailing of the international search report

10/12/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Puttins, Udo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/061344

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | EP 0 915 934 B (BASF AG [DE]) 24 May 2000 (2000-05-24) the whole document ----- | 1-14 |
| A | WO 03/064503 A (EMS CHEMIE AG [CH]; PRESENZ ULRICH [CH]; SUTTER ANDRE MARCUS [CH]) 7 August 2003 (2003-08-07) the whole document ----- | 1-14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/061344

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2004005376 | A | 15-01-2004 | NONE | |
| EP 0598836 | B | 15-10-1997 | AT 159270 T | 15-11-1997 |
| | | | CA 2115255 A1 | 04-03-1993 |
| | | | DE 69222773 D1 | 20-11-1997 |
| | | | DE 69222773 T2 | 12-02-1998 |
| | | | EP 0598836 A1 | 01-06-1994 |
| | | | JP 2674720 B2 | 12-11-1997 |
| | | | JP 6504810 T | 02-06-1994 |
| | | | WO 9304117 A1 | 04-03-1993 |
| | | | US 5747560 A | 05-05-1998 |
| EP 1156073 | A | 21-11-2001 | AU 773937 B2 | 10-06-2004 |
| | | | AU 4611801 A | 22-11-2001 |
| | | | DE 60100609 D1 | 25-09-2003 |
| | | | DE 60100609 T2 | 17-06-2004 |
| | | | US 2001056148 A1 | 27-12-2001 |
| EP 0915934 | B | 24-05-2000 | AT 193312 T | 15-06-2000 |
| | | | AU 4296697 A | 25-02-1998 |
| | | | DE 19631348 A1 | 05-02-1998 |
| | | | WO 9805716 A1 | 12-02-1998 |
| | | | EP 0915934 A1 | 19-05-1999 |
| | | | HU 0001793 A2 | 28-10-2000 |
| | | | PL 331422 A1 | 19-07-1999 |
| | | | SK 6599 A3 | 11-06-1999 |
| WO 03064503 | A | 07-08-2003 | CA 2474604 A1 | 07-08-2003 |
| | | | CN 1643039 A | 20-07-2005 |
| | | | EP 1470179 A1 | 27-10-2004 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08J5/18 C08J5/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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, 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 2004/005376 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH [DE]; KONRAD MATTHIAS [DE]; PEIFFER HER) 15. Januar 2004 (2004-01-15) Seite 8, Zeile 9 – Seite 9, Zeile 26; Ansprüche 1,5,7-11,14-17; Beispiel 1 ----- | 1,2,4-14 |
| X | EP 0 598 836 B (ALLIED SIGNAL INC [US]) 15. Oktober 1997 (1997-10-15) Seite 11, Zeile 37 – Seite 13, Zeile 53; Ansprüche 1,4; Beispiel 1 ----- | 1,14 |
| X | EP 1 156 073 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 21. November 2001 (2001-11-21) Absätze [0019], [0020]; Ansprüche 1,4,9,10; Beispiel 1 ----- | 1,14 |
| | -/-- | |



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

2. Dezember 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/2009

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

Puttins, Udo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP 0 915 934 B (BASF AG [DE]) 24. Mai 2000 (2000-05-24) das ganze Dokument ----- | 1-14 |
| A | WO 03/064503 A (EMS CHEMIE AG [CH]; PRESENZ ULRICH [CH]; SUTTER ANDRE MARCUS [CH]) 7. August 2003 (2003-08-07) das ganze Dokument ----- | 1-14 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/061344

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2004005376 A | 15-01-2004 | KEINE | |
| EP 0598836 B | 15-10-1997 | AT 159270 T | 15-11-1997 |
| | | CA 2115255 A1 | 04-03-1993 |
| | | DE 69222773 D1 | 20-11-1997 |
| | | DE 69222773 T2 | 12-02-1998 |
| | | EP 0598836 A1 | 01-06-1994 |
| | | JP 2674720 B2 | 12-11-1997 |
| | | JP 6504810 T | 02-06-1994 |
| | | WO 9304117 A1 | 04-03-1993 |
| | | US 5747560 A | 05-05-1998 |
| EP 1156073 A | 21-11-2001 | AU 773937 B2 | 10-06-2004 |
| | | AU 4611801 A | 22-11-2001 |
| | | DE 60100609 D1 | 25-09-2003 |
| | | DE 60100609 T2 | 17-06-2004 |
| | | US 2001056148 A1 | 27-12-2001 |
| EP 0915934 B | 24-05-2000 | AT 193312 T | 15-06-2000 |
| | | AU 4296697 A | 25-02-1998 |
| | | DE 19631348 A1 | 05-02-1998 |
| | | WO 9805716 A1 | 12-02-1998 |
| | | EP 0915934 A1 | 19-05-1999 |
| | | HU 0001793 A2 | 28-10-2000 |
| | | PL 331422 A1 | 19-07-1999 |
| | | SK 6599 A3 | 11-06-1999 |
| WO 03064503 A | 07-08-2003 | CA 2474604 A1 | 07-08-2003 |
| | | CN 1643039 A | 20-07-2005 |
| | | EP 1470179 A1 | 27-10-2004 |