

(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
22. Oktober 2009 (22.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/127434 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 220/14 (2006.01) **C08K 9/06** (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002855

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. April 2009 (20.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08007581.5 18. April 2008 (18.04.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **NANORESINS AG** [DE/DE]; Charlottenburger
Strasse 9, 21502 Geesthacht (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANGERBEINS,**
Klaus [DE/DE]; Twiete 7, 21502 Geesthacht (DE).
KÜHNER, Uwe, Dietrich [DE/DE]; Am Kaiserkai 17,
20457 Hamburg (DE). **SIOL, Werner** [DE/DE]; Goerde-
lerweg 17, 64297 Darmstadt (DE).

(74) Anwalt: **KEUSSEN, Christof**; Glawe Delfs Moll, Ro-
thenbaumchaussee 58, 20148 Hamburg (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, 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, 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, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: POLYMERISABLE MASSES WITH CROSS-LINKABLE NANOPARTICLES

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MASSE MIT VERNETZENDEN NANOPARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a polymerisable mass, comprising a) acrylates and/or methacrylates, with a glass transition temperature T_g of 0 °C or less, b) 0.5 to 70 wt. % SiO_2 particles with a mean particle size of 1 to 150 nm, with polymerisable groups on the surface dispersed in the acrylates and/or methacrylates, wherein the SiO_2 particles are made up of at least 50% of individual non-aggregated or agglomerated primary particles the mass comprising a maximum of 2 wt. % of cross-linker molecules.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Masse, die enthält a) Acrylate und/oder Methacrylate, die eine Glasübergangstemperatur T_g von 0 °C oder weniger aufweisen, b) 0,5 bis 70 Gew.-% SiO_2 -Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 150 nm, die polymerisierbare Gruppen auf der Oberfläche aufweisen und in den Acrylaten und/oder Methacrylaten dispergiert vorliegen, wobei die SiO_2 -Partikel zu wenigstens 50% aus vereinzelter, nicht aggregierten oder agglomerierten Primärpartikeln bestehen, wobei die Masse maximal 2 Gew.-% Vernetzermoleküle enthält.



WO 2009/127434 A1

5

Polymerisierbare Masse mit vernetzenden Nanopartikeln

10

Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Masse auf der Basis von Acrylaten und/oder Methacrylaten sowie unter Verwendung einer solchen Masse hergestellte polymere Werkstoffe.

15

Polyacrylate und -methacrylate sind im Stand der Technik seit langem bekannt. Sie werden beispielsweise für die Herstellung von Plexiglas oder sogenannten Acrylatkautschuken verwendet.

20

Reine vernetzte Polyacrylate weisen nur eine verhältnismäßig geringe Festigkeit auf. Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren lassen sich durch Füllstoffe verbessern. Aufgrund der verhältnismäßig leichten Verseifbarkeit von Acrylatestergruppen können bei Polyacrylaten nur wenige Füllstoffe Verwendung finden, beispielsweise Ruß. Dieser beeinträchtigt jedoch die häufig gewünschte Transparenz von Polyacrylaten.

30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine polymerisierbare Masse der eingangs genannten Art zu schaffen, die vielseitig verwendbar ist und den aus solchen polymerisierbaren Massen herstellbaren Werkstoffen gute mechanische Eigenschaften verleiht.

35

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Gegenstand der Erfindung ist somit eine polymerisierbare Masse, die enthält:

- 5 a. Acrylate und/oder Methacrylate, die eine Glasübergangstemperatur T_g von 0°C oder weniger aufweisen,
- 10 b. 0,5 bis 70 Gew.-% SiO_2 -Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 150 nm, die polymerisierbare Gruppen auf der Oberfläche aufweisen und in den Acrylaten und/oder Methacrylaten dispergiert vorliegen, wobei die SiO_2 -Partikel zu wenigstens 50% aus vereinzelt, nicht aggregierten oder agglomerierten Primärpartikeln bestehen,
- 15 wobei die Masse maximal 2 Gew.-% Vernetzermoleküle enthält.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Masse basiert auf Acrylaten und/oder Methacrylaten. Als Füllstoff enthält sie

20 nanoskalige SiO_2 Partikel, die auf ihrer Oberfläche polymerisierbare Gruppen aufweisen. Solche polymerisierbaren Gruppen können beispielsweise durch eine geeignete Silanierung chemisch an die Oberfläche der SiO_2 Partikel angebunden werden. Geeignete Silane sind bevorzugt ausgewählt

25 aus der Gruppe der bestehend aus Organosilanen der Formel $\text{R}^1_a\text{SiX}_{4-a}$, Organosilanen der Formel $(\text{R}^1_3\text{Si})_b\text{NR}^1_{3-b}$ und Organosiloxanen der Formel $\text{R}^1_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$, worin jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder organofunktionellen Kohlen-

30 wasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt eine hydrolysierbare Gruppe ist, $a = 0, 1, 2$ oder 3 , $b = 1, 2$ oder 3 und n eine Zahl von 2 bis einschließlich 3

ist. Beispiele für hydrolysierbare Gruppen sind Halogen-, Alkoxy-, Alkenoxy-, Acyloxy-, Oximino- und Aminoxygruppen. Beispiele für funktionelle, nicht hydrolysierbare Gruppen sind Vinyl-, Aminopropyl-, Chlorpropyl- Aminoethylaminopropyl-, Glycidylloxypropyl-, Mercaptopropyl- oder Methacryloxypropyl-Gruppen. Geeignet sind beispielsweise Alkoxysilane und Silazane. Beispielhaft genannt seien, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, 3-Glycidylloxypropyltrimethoxysilane, Hexamethyldisiloxan, Divinyltetramethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, Divinyltetramethyldisilazan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropylmethyldiethoxysilan, γ -Aminopropyldimethylmethoxysilan, Chlorpropyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltrispropenoxysilan, Vinyltrimethylbutanoximsilan, Vinyltrisbutanonoximsilan, Chlortrimethylsilan, Vinyltrimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Vinylmethylchlorsilan.

20

Die polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche der SiO₂ Partikel können insbesondere Vinylgruppen, Allylgruppen, Hexenylgruppen, Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen umfassen.

25

Die Erfindung hat erkannt, dass diese oberflächenmodifizierten SiO₂ Partikel überraschender Weise bei der radikalischen Polymerisation der polymerisierbaren Masse als Vernetzer wirken können und eine wirksame Vernetzung des ausgehärteten Poly(meth)acrylats herbeiführen. Im Rahmen der Erfindung enthält die polymerisierbare Masse daher keine oder allenfalls eine geringe Menge (maximal 2 Gew.-%) herkömmliche Vernetzermoleküle. Der Begriff Vernetzermoleküle

30

bezeichnet niedermolekulare (bevorzugt monomere) Moleküle mit wenigstens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen, die zunächst lineare oder verzweigte makromolekulare Netzwerke zu dreidimensionalen polymeren Netzwerken verknüpfen können. Vernetzer sind definiert in Römpf Chemie-Lexikon, 10. Auflage, Band 6, Seite 4836.

Die Erfindung ermöglicht eine im Vergleich zur herkömmlichen Vernetzermolekülen wesentliche verbesserte Reißdehnung. Beim Einsatz von Vernetzern des Standes der Technik erhält man ein engmaschiges und damit wenig dehnbares Netzwerk. Bei der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Masse erhält man durch die eingesetzten oberflächenmodifizierten SiO₂ Partikel zwar weniger Netzknoten, aber eine Mehrzahl von Netzbögen „von Netzknoten zu Netzknoten“, d.h. von Partikel zu Partikel. Ein solches Netzwerk ist dehnbarer und dennoch fest.

Die Erfindung ermöglicht insbesondere die Herstellung eines dehnbaren und festen Acrylatkautschukes und setzt zu diesem Zweck als Ausgangsstoffe für die Polymerisation Acrylate bzw. Methacrylate mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 0° C oder kleiner ein.

Im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung von Acrylaten oder von Acrylat-/Methacrylatmischungen mit überwiegendem Acrylatanteil bevorzugt. Acrylate sind insbesondere gut geeignet für die Herstellung sogenannter Acrylatkautschuke, die aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g < 0°C) bei Raumtemperatur eine kautschukähnliche Elastizität besitzen. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der Erfindung zur Herstellung solcher Acrylatkautschuke Butylacrylat.

Der Begriff Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet die Glasübergangstemperatur der in der erfindungsgemäßen Masse verwendeten Acrylate bzw. Methacrylate nach deren Polymerisation. Die Glasübergangstemperaturen entsprechend der Homopolymerisate sind bekannt und bspw. aufgelistet in
5 J.Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1st Ed. J. Wiley, New York, 1975.

Die Glastemperatur eines Mischpolymerisates kann nach der
10 sogenannten Fox-Gleichung berechnet werden (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II), 1, 123 [1956]).

Die Erfindung stellt somit polymerisierbare Massen zur Verfügung, die nach der Aushärtung Werkstoffe mit wesentlich
15 verbesserten mechanischen Eigenschaften darstellen. Eine verbesserte Reißdehnung stellt sich ein durch die verwendeten oberflächenmodifizierenden SiO_2 Partikel, ohne dass dazu herkömmliche Vernetzer erforderlich sind.

20 Die Acrylate bzw. Methacrylate weisen bevorzugt 1 bis 18 C-Atome, weiter vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome in der Alkylkette auf. Die Alkylkette kann linear oder verzweigt sein.

Bevorzugte Untergrenzen für die mittlere Teilchengröße der
25 SiO_2 Partikel sind 2 nm, 3 nm, 4 nm und 5 nm. Bevorzugte Obergrenzen sind 100 nm, 75 nm, 50 nm, 30 nm, 25 nm und 20 nm.

Die Teilchengröße kann in Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung auf einem „Dynamic Light Scattering Particle Size
30 Analyzer LB-550“ der Firma Horiba bei einer Konzentration von maximal 10 Gew.-% Partikeln erfolgen, wobei die Dispersion maximal eine dynamische Viskosität von 3 mPas bei 25

°C aufweisen darf. Als Teilchengröße wird der Median (D50-Wert) der Partikelgrößenverteilung angegeben.

Im Feststoff kann die Teilchengröße per Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden. Dazu werden mindestens
5 100 Partikel ausgemessen und eine Partikelgrößenverteilung gebildet.

Das nanoskalige Siliciumdioxid besteht vorzugsweise zu wenigstens 70 % aus vereinzelt, nicht aggregierten oder agglomerierten Primärpartikeln in der Acrylat- und/oder Methacrylatmatrix. Weitere bevorzugte Untergrenzen sind 80 %, 90 %, 95 % und 98 %. Bei diesen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%. Somit stellt die Erfindung eine Dispersion
10 zur Verfügung, die im Wesentlichen frei ist von Aggregaten und/oder Agglomeraten der Siliciumdioxidpartikel (kolloidale Dispersion). Dies verbessert die Verarbeitbarkeit (geringere Viskosität) und die mechanischen Eigenschaften von mit der erfindungsgemäßen Dispersion hergestellten Zwischen- und Endprodukten. Im Stand der Technik bekannte pyro-
15 gene Kieselsäuren weisen eine durch den Herstellungsweg (Flammenpyrolyse) bedingte Aggregation/Agglomeration der Primärpartikel zu größeren Gebilden auf, die die Verarbeitbarkeit von damit hergestellten Zwischen- und Endprodukten
20 erschwert.

Dadurch, dass die Partikel im (Meth)acrylat dispergiert vorliegen, wird eine gleichmäßige Dispersion der Partikel bei der Polymerisation ermöglicht. Liegen die Partikel
30 nicht im (Meth)acrylat dispergiert vor, kann es bei der Polymerisation zu Agglomeration oder zu einer heterogenen Verteilung der Partikel im Polymerisat kommen.

Es ist im Rahmen der Erfindung bevorzugt, dass die Siliciumdioxidpartikel monodispers sind.

Bei einer Variante der Erfindung sind auf der Oberfläche
5 der SiO₂ Partikel wenigstens zwei verschiedene polymerisierbare Gruppen angeordnet. Die verschiedenen polymerisierbaren Gruppen können vorzugsweise Methacryloyl-, Acryloyl-, Styryl- oder Itaconylgruppen einerseits und Vinyl-, Allyl-, Alkenyl- oder Crotonylgruppen andererseits umfas-
10 sen. Weiter können sie insbesondere Acryloyl- und/oder Methacryloylgruppen einerseits und Vinyl-, Hexenyl- und/oder Allylgruppen andererseits umfassen.

Eine solche duale Oberflächenmodifizierung der SiO₂ Partikel
15 hat den Vorteil, dass polymerisierbare Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität auf die Teilchenoberfläche aufgebracht werden können. Bei der radikalischen Polymerisation reagieren beispielsweise Acryloyl- bzw. Methacryloylgruppen schneller und sind damit reaktiver als Vinyl-
20 oder insbesondere Allylgruppen. Es ist daher beispielsweise möglich, zunächst bei einer niedrigeren Temperatur von beispielsweise 70°C nur die Methacryloylgruppen auf der Oberfläche der SiO₂ Partikel vernetzend reagieren zu lassen und zu einem späteren Zeitpunkt der Polymerisation die Tempera-
25 tur zu erhöhen, beispielsweise auf 90°C, so dass auch auf der Oberfläche befindliche Allylgruppen reagieren. Alternativ ist es möglich, unterschiedliche und unterschiedlich reaktive Acrylat- bzw. Methacrylatmonomere einzusetzen, die nacheinander zudosiert werden, wobei erst das später zudo-
30 sierte Monomer mit den Allylgruppen reagiert.

Durch Einsatz zwei unterschiedlicher polymerisierbarer Gruppen auf der Teilchenoberfläche und dem sequentiellen

Reagierenlassen mit zwei unterschiedlichen Monomeren ist es möglich, ein Polymer entstehen zu lassen, das sich gegenseitig durchdringend zwei verschiedene Polymernetzwerke enthält.

5

Zur Herstellung einer solchen dualen Oberflächenmodifizierung können die entsprechenden Silane bzw. Siloxane bei der Silanisierung der Siliciumdioxidpartikel in Mischung oder nacheinander zur Reaktion gebracht werden.

10

Es ist bevorzugt, dass der Anteil der Acryloyl- und/oder Methacryloylgruppen an den polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche 95 bis 5% und der Anteil der Vinyl-, Hexenyl- und/oder Allylgruppen an den polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche 5 bis 95% beträgt.

15

Die Oberflächenbelegung der SiO_2 Teilchen mit polymerisierbaren Gruppen liegt bevorzugt zwischen 0,01 und 6 Gruppen/ nm^2 , weiter vorzugsweise zwischen 0,02 und 4 Gruppen/ nm^2 . Bei kleinen Siliciumdioxidteilchen mit bspw. etwa 4 nm Teilchengröße ist bevorzugt eine Oberflächenbelegung mit polymerisierbaren Gruppen im oberen Bereich der genannten Bereiche vorgesehen, während bei großen SiO_2 Teilchen (bspw. Teilchengröße 20 bis 30 nm) bevorzugt eine Oberflächenbelegung mehr an der unteren Grenze vorgesehen ist. Bevorzugt ist es, wenn pro SiO_2 Partikel zwischen 10 und 4.000, vorzugsweise 10 und 2.500 polymerisierbare Gruppen an der Oberfläche gebunden sind.

20

25

Über die polymerisierbaren Gruppen hinaus können die Partikel auch Gruppen tragen, die nicht in einer Polymerisation reagieren.

30

Die Oberfläche der Partikel kann für sphärische Partikel aus der Teilchengröße berechnet werden. Für die Berechnung wird der Median der Partikelgrößenverteilung (D50) heran gezogen. Die spezifische Oberfläche (A_0) lässt sich dann
5 mit Hilfe der Dichte des Partikels (ρ) berechnen:

$$A_0 = 6 / (\rho \times D50)$$

Die Dichte von kolloidalem Siliziumdioxid beträgt 2,1 g/cm³.

Die Zahl der reaktiven Gruppen pro Oberflächeneinheit (n_R^A)
10 ergibt sich aus dem Quotienten der Zahl reaktiver Gruppen (n_R^M) pro Masse dividiert durch die spezifische Oberfläche:
$$n_R = (n_R^M / A_0)$$

Die Zahl reaktiver Gruppen pro Masse n_R^M kann über geeignete analytische Methoden bestimmt werden. Werden Silane des
15 Typs Alkoxy, Acyloxy, Acetoxy, Alkenoxy oder Oximosilane eingesetzt, um die reaktiven Gruppen auf die Oberfläche zu bringen, kann von einer vollständigen Hydrolyse des Silans ausgegangen werden. D.h. alle eingesetzten Gruppen finden
20 sich auf der Oberfläche der Partikel wieder.

Die Bestimmung der Anzahl der polymerisationsfähigen Gruppen auf der Partikeloberfläche kann auch durch NMR Spektroskopie oder mittels DSC (differential scanning calorimetry)
25 erfolgen. Diese Verfahren können insbesondere dann zur Anwendung kommen, wenn geeignete analytische Methoden zur Bestimmung reaktiver Gruppen (bspw. Iodzahlbestimmung bei Vinylgruppen) nicht zur Verfügung stehen. Bei der DSC wird die Polymerisationswärme als Maß für die Zahl der polymeri-
30 sationsfähigen Gruppen auf der Partikeloberfläche gemessen. Bei dieser DSC Bestimmung wird eine definierte Menge der oberflächenmodifizierten SiO₂ Partikel mit einer standardisierten Peroxidlösung versetzt und die Reaktionswärme ge-

messen. Das Verfahren ist bspw. beschrieben in DE 36 32 215 A1.

Der Anteil der Vernetzermoleküle in der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Masse liegt bevorzugt bei maximal 1 Gew.-%, weiter vorzugsweise maximal 0,5 Gew.-%, weiter vorzugsweise maximal 0,2 Gew.-%. Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind keine technisch relevanten Mengen von Vernetzermolekülen in der polymerisierbaren Masse enthalten. Die Vernetzerfunktion wird ausschließlich von den oberflächenmodifizierten SiO₂ Partikeln wahrgenommen. Im Rahmen der Erfindung ist es jedoch auch möglich, sehr geringe Mengen bevorzugt von Pfropfvernetzern wie Allylmethacrylat einzusetzen, um das Netzwerk zu modifizieren.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil von Oligomeren und/oder Präpolymeren an der Gesamtmasse der Acrylate- und/oder Methacrylate 20 Gew.-% oder weniger. Oligomere und/oder Präpolymere sind in der Regel nicht und nur im geringen Umfang reaktiv und können nach der Polymerisation als löslicher Anteil im Polymer Netzwerk verbleiben und mechanische Eigenschaften verschlechtern.

Wie oben bereits ausgeführt, ist eine Anwendung der Erfindung die Herstellung sogenannter Acrylatkautschuke. Diese weisen erfindungsgemäß besonders gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Reißdehnung auf. Gleichzeitig sind sie vollständig transparent, da die erfindungsgemäß verwendeten Nanofüllstoffe die Transparenz in keiner Weise beeinträchtigen. Zur Herstellung solcher Acrylatkautschuke weisen die verwendeten Acrylate bzw. Methacrylate eine Glasübergangstemperatur T_g von 0°C oder weniger auf.

Der Gehalt an SiO₂-Partikeln liegt bevorzugt zwischen 4 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, weiter vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-%.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein polymerer Werkstoff, erhältlich durch Aushärten einer erfindungsgemäßen polymerisierbaren Masse.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Masse kann in einer
10 bevorzugten Ausführungsform nach der Aushärtung (Polymerisation) eine Reißdehnung von wenigstens 10% bei einer Zugkraft von 0,5 MPa oder mehr und bei einer Temperatur von 50°C über der Glasübergangstemperatur T_g der ausgehärteten Masse aufweisen. Diese Reißdehnung bzw. Bruchdehnung wird
15 analog DIN 53504 / ISO 37 (Die S2) auf einer Zugprüfmaschine der Fa. Zwick gemessen. Bevorzugt ist es, dass sie bei einer Temperatur von 50°C über der Glasübergangstemperatur T_g eine Reißdehnung von wenigstens 20%, vorzugsweise wenigstens 30%, weiter vorzugsweise wenigstens 50%, weiter
20 vorzugsweise wenigstens 100% aufweist.

Die Herstellung silanisierter SiO₂ Nanopartikel mit polymerisierbaren Gruppen an der Oberfläche ist im Stand der Technik grundsätzlich bereits bekannt. Bspw. können SiO₂
25 Partikel aus Kieselolen ausgefällt und anschließend mit Organosilanen wie bspw. Vinylsilanen silanisiert werden. Eine solche Herstellung über Fällungskieselsäuren ist bspw. in EP 0 926 170 B1 beschrieben.

30 Eine andere Möglichkeit ist bspw. beschrieben in J. Colloid Interface Sci 26:62 (1968). Es handelt sich hier um die sogenannte Stöber-Synthese solcher Nanopartikel.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Schlagzähmodifizier für Polymere, insbesondere Thermoplaste. Die Schlagzähmodifizierung harter, spröder Thermoplaste erfolgt üblicherweise durch die Einlagerung von kleinen Elastomerteilchen mit einer mit den Thermoplasten verträglichen Pfropfhülle. Die schlagzähverbessernde Wirkung der Elastomerteilchen hängt dabei von der Anbindung der Pfropfhülle an die Elastomerteilchen, der Glasübergangstemperatur T_g der Elastomerteilchen, der Größe der Teilchen und natürlich auch von der Zähigkeit der Elastomerteilchen selbst ab.

Der erfindungsgemäße Schlagzähmodifizier umfasst Core-Shell-Partikel, deren Kern eine ausgehärtete polymerisierbare Masse gemäß der Definition des Anspruchs 14 ist. Es handelt sich hier also um ein erfindungsgemäß verstärktes Elastomer. Die Schale des Core-Shell-Partikels umfasst eine auf den Kern aufgepfropfte Acrylat- und/oder Methacrylathülle, die im Wesentlichen frei von SiO_2 -Partikeln ist und die Elastomerteilchen mit dem entsprechenden Polymer, beispielsweise Thermoplast, kompatibel macht. Die Schale eines solchen Schlagzähmodifiziers kann beispielsweise PMMA (Polymethylmethacrylat) umfassen.

Die mittlere Teilchengröße der Core-Shell-Partikel eines erfindungsgemäßen Schlagzähmodifiziers liegt bevorzugt zwischen 0,05 und 10 μm vorzugsweise 0,1 bis 8 μm , weiter vorzugsweise 0,2 bis 5 μm , weiter vorzugsweise 0,2 bis 2 μm , weiter vorzugsweise 0,3 bis 1 μm .

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend beschrieben.

Zunächst seien die nachfolgend verwendeten Messverfahren beschrieben.

Die Zugfestigkeit, der E-Modul und die Bruchdehnung wurden
5 analog DIN 53504/ISO 37 (Die S2) auf einer Zugprüfmaschine
der Fa. Zwick bestimmt. Die Härte nach Shore A wurde analog
DIN 53505 gemessen.

Die Viskosität der polymerisierbaren Massen mit vernetzen-
10 den Nanopartikeln wurde bei 25°C auf einem Brookfield-
Viskosimeter RVDV-II+ mit Spindel 42 bei 100 min⁻¹ gemes-
sen.

Beispiel 1

15

Es werden drei erfindungsgemäße SiO₂ Dispersionen in Me-
thylmethacrylat (MMA) bzw. Butylacrylat eingesetzt.

Partikel P1: 50 Gew.-% Nanopartikel in Methylmethacrylat
20 Ein kolloidales Kieselsol (40 Gew.-% SiO₂ in Wasser, Teil-
chengröße (D50) per dynamischer Lichtstreuung: 25 nm, sta-
bilisiert mit NaOH) wurde über einem sauren Ionentauscher
(Amberjet 1200H, Rohm&Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2-
3 erreicht war. 400 g des sauren Sols wurden mit 24 g 3-
25 Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3 Stunden gerührt.
Die Mischung wurde mit 2000 g Isopropanol versetzt und un-
ter Vakuum destillativ auf 400 g eingeengt. Zu der Mischung
wurden 1500 g Methylmethacrylat und 3,2 mg Methoxyhydrochi-
30 liert, bis eine klare Dispersion mit einem Feststoffgehalt
von 50 Gew.-% erhalten wurde.

Partikel P2: 37,5 Gew.-% Nanopartikel in Butylacrylat

Ein kolloidales Kieselsol (40 Gew.-% SiO₂ in Wasser, Teilchengröße (D50) per dynamischer Lichtstreuung: 25 nm, stabilisiert mit NaOH) wurde über einem sauren Ionentauscher (Amberjet 1200H, Rohm&Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2-
5 3 erreicht war. 300 g des sauren Sols wurden mit 18 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan versetzt und 2 Stunden gerührt. Die Mischung wurde mit 1800 g Isopropanol versetzt und unter Vakuum destillativ auf ca. 350 g eingeeengt.

10 Zu der Mischung wurden 1200 g Butylacrylat und 0,32 g Methoxyhydrochinon (zur Stabilisierung) gegeben und unter reduziertem Druck destilliert, bis das Isopropanol entfernt war. Es wurde eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 37,5 Gew.-% erhalten.

15

Partikel P3: 38,8 Gew.-% Nanopartikel in Methylmethacrylat
Beispiel 1 wurde wiederholt, nur dass 4,1 mg Methoxyhydrochinon als Stabilisator eingesetzt wurden und das Sol auf einen Feststoffgehalt von 38,8 Gew.-% eingeeengt wurde.

20

P1: 50 Gew.-% Nanopartikel in MMA, stabilisiert mit ca. 10 ppm Methoxyhydrochinon, 3,2 Methacryloyloxypropylgruppen/nm² auf der Oberfläche

25

P2: 37,5 Gew.-% Nanopartikel in Butylacrylat, stabilisiert mit 1.000 ppm Methoxyhydrochinon, 3,2 Methacryloxypropylgruppen/nm² auf der Oberfläche

30

P3: 38,8 Gew.-% Nanopartikel in MMA, stabilisiert mit ca. 10 ppm Methoxyhydrochinon, 3,2 Methacryloyloxypropylgruppen/nm² auf der Oberfläche

Vergleichsbeispiel 1

Es wird eine Nanopartikeldispersion in MMA hergestellt, die keine polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche aufweist

5

Partikel P0: 38,4 % Nanopartikel in Methylmethacrylat

Ein kolloidales Kieselsol (40 Gew.-% SiO₂ in Wasser, Teilchengröße (D50) per dynamischer Lichtstreuung: 25 nm, stabilisiert mit NaOH) wurde über einem sauren Ionentauscher

10 (Amberjet 1200H, Rohm&Haas) gerührt, bis ein pH-Wert von 2-3 erreicht war. 400 g des sauren Sols wurde mit 32 g Propyltrimethoxysilan versetzt und 3 Stunden gerührt. Die Mischung wurde mit 2000 g Isopropanol versetzt und unter Vakuum destillativ auf 400 g eingengt. Zu der Mischung wurden
15 1500 g Methylmethacrylat und 4,1 mg Methoxyhydrochinon gegeben und unter reduziertem Druck solange destilliert, bis eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 38,4 Gew.-% erhalten wurde.

20 P0 38,4 Gew.-% Nanopartikel in MMA, stabilisiert mit ca. 10 ppm Methoxyhydrochinon, keine Methacryloyloxypropylgruppen auf der Oberfläche

Beispiele 2 bis 7

25

In diesem Beispiel wird ein Gusspolymerisat unter Verwendung erfindungsgemäßer SiO₂ Dispersionen hergestellt. Die Außenmaße der Kammer beträgt 150x200 mm. Der Aufbau der Kammer im Querschnitt ist wie folgt:

30

- Glasplatte
- Kontaktmaterial (PET-Folie oder Teflonplatte)
- Distanzschnur (3 mm)

- Kontaktmaterial (PET-Folie oder Teflonplatte)
- Glasplatte

Als PET-Folie kommt Hostaphan RN, Dicke 350 µm (Mitsubishi
5 Film GmbH) zum Einsatz. Als Teflonplatten werden 2 mm-
Platten (Bohländer) verwendet.

Zur Durchführung der Polymerisation wird generell wie folgt
vorgegangen:

10

In Beispiel 2 werden 37,6 Gew.-% Dispersion P1 mit 62,4
Gew.-% Butylacrylat versetzt, in Beispiel 3 24,8 Gew.-%
Dispersion P1 mit 75,2 Gew.-% Butylacrylat, und in Beispiel
4 24,8 Gew.-% Dispersion P2 mit 54,5 Gew.-% Butylacrylat
15 und 12,4 Gew.-% MMA. In den nachfolgenden Tabellen ist je-
weils der Gesamtgehalt der wesentlichen Bestandteile (Nano-
partikel, MMA, Butylacrylat) der Mischung angegeben.

Die Bestandteile dieser Rezepturen (Nanopartikeldispersion,
20 zusätzliche Monomere und Polymerisationsinitiatoren) werden
gemischt, bei 20 mbar entgast und bei Raumtemperatur in
die Polymerisationskammer gefüllt (Füllmenge 50 g). An-
schließend wird im Wasserbad zunächst 4 h bei 75 °C und an-
schließend 2 h bei 85 °C polymerisiert. Zur Endpolymerisa-
25 tion wird 2 h bei 120 °C im Wärmeschränk getempert.

Die eingesetzten Ausgangsstoffe der Beispiele 2 bis 7 wer-
den in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 angegeben. In je-
dem Fall werden als Polymerisationsinitiator noch 0,1 g Di-
30 dodecanoylperoxid und 0,1 g t-Butyl-perbenzoat zugesetzt.
Die Gesamtmasse jedes Ansatzes in den nachfolgenden Tabel-
len beträgt jeweils 50 g.

Tab. 1 Synthese von Acrylkautschukplatten durch Vernetzung von MMA/Butylacrylatgemischen mit Methacryloyloxypropylgruppen tragenden SiO₂-Nanopartikeln (alle Angaben in Gew.-%)

5

Beispiel	MMA	Butylacrylat	Nanopartikel	Kontaktfolie	Aussehen der Platten
2	18,8	62,4	18,8 aus P1	PET	farblos, klebfrei
3	12,4	75,2	12,4 aus P1	PET	farblos, weich, nahezu klebfrei
4	12,4	75,2	12,4 aus P2	Teflon	gelb, trüb, klebfrei
5V	12,4	86,5 + 1,1 TMPTA	-	Teflon	farblos, weich, klebrig

TMPTA: Trimethylolpropantriacrylat

Tab. 2 Acrylkautschukplatten nach dem Gießverfahren mit 0,1 Gew.% Allylmethacrylat als Pfropfvernetzer

10

Beispiel	MMA	Butylacrylat	Nanopartikel	Kontaktfolie	Aussehen der Platten
6	12,4	79,8 ¹⁾	20,3 aus P3	PET	farblos, transparent
7V	12,4	79,8 ¹⁾	20,3 aus P0	PET	farblos, transparent 2)

1) zusätzlich enthalten: 0,1 Gew.-% Allylmethacrylat

2) Platte nicht unzerstört von der PET-Folie entfernenbar

15

Die Beispiele 5V und 7V sind Vergleichsbeispiele. In Beispiel 5V werden überhaupt keine Nanopartikel eingesetzt, in

Beispiel 7V die Nanopartikel P0, die nicht erfindungsgemäß modifiziert sind.

Die hergestellten Gusspolymerisatplatten werden (soweit
5 möglich) aus dem Polymerisationskammern entfernt und die mechanischen Eigenschaften werden geprüft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

10 Tab. 3 Charakterisierung hinsichtlich Härte und Zugeigenschaften

Bei- spie	Shore A	F-max (MPa)	ϵ -max (%)	E-Modul MPa	
1					
2	34	2,92	231	1,21	
3	20	1,41	287	0,27	
4	24	0,86	178	0,34	
5V	24	0,28	82		
6	16	0,99	346	0,12	
7V	---	---	---	---	1)

1) Platte nicht von der PET-Folie abtrennbar

15 Beispiel 8 Herstellung eines Schlagzähmodifiziers

Eine organische Phase bestehend aus:

0,222 g Didodecanoylperoxid

20,0 g Butylacrylat

20 10,0 g P1

wird mit einer Wasserphase aus 0,15 g Statexan K30 (C14-Alkansulfonsäure- Na- Salz) und 26,3 g Wasser versetzt und 10 s mit 20.000 Upm emulgiert (T25 basic ULTRA-TURRAX). Man erhält eine stabile, feinteilige Emulsion (Tröpfchen <
25 1 μ m).

In einem Wittschen Topf: 250 ml, NW 60, mit Glasblattrührer werden 0,05 g Statexan K30 in 118 g Wasser vorgelegt. Nach Zugabe der oben genannten, feinteiligen Emulsion wird unter
5 langsamem Rühren (ca. 100 min^{-1}) unter Argon als Schutzgas auf 80°C erwärmt (Badtemperatur). Nach 90 min Rühren bei 80°C wird gekühlt. Man erhält eine koagulatfreie Dispersion: Teilchengröße $< 1\mu\text{m}$, Feststoffgehalt 15,5 %.

10 Durch Abdampfen des Wassers erhält man den Polymerfeststoff. Der so erhaltene, weiche, elastische Feststoff lässt sich in Methylmethacrylat dispergieren. Die Mikropartikel sind vernetzt. Sie können als Schlagzähmodifizier Verwendung finden.

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Masse, die enthält:
 - 5 a) Acrylate und/oder Methacrylate, die eine Glas-
übergangstemperatur T_g von 0°C oder weniger auf-
weisen,
 - 10 b) 0,5 bis 70 Gew.-% SiO_2 -Partikel mit einer middle-
ren Teilchengröße von 1 bis 150 nm, die polymeri-
sierbare Gruppen auf der Oberfläche aufweisen und
in den Acrylaten und/oder Methacrylaten disper-
giert vorliegen, wobei die SiO_2 -Partikel zu we-
15 nigstens 50% aus vereinzelter, nicht aggregierten
oder agglomerierten Primärpartikeln bestehen,

wobei die Masse maximal 2 Gew.-% Vernetzermoleküle
enthält.
- 20 2. Polymerisierbare Masse nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße der
 SiO_2 -Partikel wenigstens 2 nm, vorzugsweise wenigstens
3 nm, vorzugsweise wenigstens 4 nm, weiter vorzugswei-
se wenigstens 5 nm beträgt; und dass vorzugsweise die
25 mittlere Teilchengröße der SiO_2 -Partikel höchstens 100
nm, weiter vorzugsweise höchstens 75 nm, weiter vor-
zugsweise höchstens 50 nm, weiter vorzugsweise höchs-
tens 30 nm, weiter vorzugsweise höchstens 25 nm, wei-
ter vorzugsweise höchstens 20 nm beträgt.
- 30 3. Polymerisierbare Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, dass die SiO_2 -Partikel zu wenigstens
70%, weiter vorzugsweise wenigstens 80%, weiter vor-

zugsweise wenigstens 90% aus vereinzelt, nicht aggregierten oder agglomerierten Primärpartikeln bestehen.

- 5 4. Polymerisierbare Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylat Butylacrylat ist.
- 10 5. Polymerisierbare Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche der SiO₂-Partikel Methacryloyl-, Acryloyl-, Styryl-, Itaconyl-, Crotonyl-, Vinyl-, Allyl- und/ oder Alkenylgruppen umfassen.
- 15 6. Polymerisierbare Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche der SiO₂-Partikel wenigstens zwei verschiedene polymerisierbare Gruppen angeordnet sind; wobei die verschiedenen polymerisierbaren Gruppen vorzugsweise Methacryloyl-, Acryloyl-, Styryl- oder Itaconylgruppen einerseits und Vinyl-, Allyl-, Alkenyl- oder Crotonylgruppen andererseits umfassen; und wobei weiter vorzugsweise der Anteil der Methacryloyl-, Acryloyl-, Styryl- oder Itaconylgruppen an den polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche 95 bis 5% und der Anteil der Vinyl-, Allyl-, Alkenyl- oder Crotonylgruppen an den polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche 5 bis 95% beträgt.
- 20 7. Polymerisierbare Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der SiO₂-Partikel 0,01 bis 6, bevorzugt 0,02 bis 4 poly-

risierbare Gruppen pro nm² aufweist.

8. Polymerisierbare Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Vernetzermoleküle maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise maximal 0,5 Gew.-%, weiter vorzugsweise maximal 0,2 Gew.-% beträgt.
9. Polymerisierbare Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von Oligomeren und/oder Präpolymeren an der Gesamtmasse der Acrylate und/oder Methacrylate 20 Gew.-% oder weniger beträgt.
10. Polymerisierbare Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an SiO₂-Partikeln 4 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, weiter vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-% beträgt.
11. Polymerer Werkstoff, erhältlich durch Aushärten einer polymerisierbaren Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Polymerer Werkstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff ein Gusspolymerisat oder ein Acrylatkautschuk ist.
13. Polymerer Werkstoff nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass er bei einer Temperatur von 50°C über der Glasübergangstemperatur T_g eine Reißdehnung bei einer Zugkraft F_{max} von 0,5 MPa oder mehr von wenigstens 20%, vorzugsweise wenigstens 30%, weiter vorzugsweise wenigstens 50%, weiter vorzugsweise wenigstens

tens 100% aufweist.

14. Schlagzähmodifizier für Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass er Core-Shell-Partikel aufweist, deren Kern
5 eine ausgehärtete polymerisierbare Masse aufweist, die enthält:

a) Acrylate und/oder Methacrylate, die eine Glas-
übergangstemperatur T_g von 0°C oder weniger auf-
10 weisen,

b) 0,5 bis 70 Gew.-% SiO_2 -Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 150 nm, die polymerisierbare Gruppen auf der Oberfläche aufweisen,
15 wobei die SiO_2 -Partikel zu wenigstens 50% aus vereinzelter, nicht aggregierten oder agglomerierten Primärpartikeln bestehen, und wobei die Masse maximal 2 Gew.-% Vernetzermoleküle enthält,

20 und wobei die Schale eine auf den Kern aufgepfropfte Acrylat- und/oder Methacrylathülle aufweist, die im wesentlichen frei ist von SiO_2 -Partikeln; wobei die Schale vorzugsweise PMMA umfasst.

25

15. Schlagzähmodifizier nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße der Core-Shell-Partikel 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 8 μm , weiter vorzugsweise 0,2 bis 5 μm , weiter vorzugsweise 0,2 bis 2 μm , weiter vorzugsweise 0,3 bis 1 μm
30 beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/14 C08F2/44 C08K9/06

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)
C08F

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 505 230 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 23 September 1992 (1992-09-23)	1-15
Y	example 1 page 5, line 48 page 6, line 33 page 6, line 28 page 5, line 22 - line 23 -----	6
X	WO 98/59388 A (UNIV NORTH CAROLINA [US]; UNIV MICHIGAN [US]; KHAN SAAD A [US]; FEDKIW) 30 December 1998 (1998-12-30)	1-15
Y	example 5 -----	6
A	WO 00/73393 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 7 December 2000 (2000-12-07)	1-15
Y	page 9, line 14; example 4 -----	6

☐ 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

18 August 2009

Date of mailing of the international search report

25/08/2009

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

Friederich, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/002855

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0505230	A	23-09-1992	FR 2674251 A1	25-09-1992
			JP 2042320 C	09-04-1996
			JP 5115772 A	14-05-1993
			JP 7063614 B	12-07-1995
WO 9859388	A	30-12-1998	AU 8260498 A	04-01-1999
			EP 1038330 A1	27-09-2000
			US 5965299 A	12-10-1999
WO 0073393	A	07-12-2000	AU 4710000 A	18-12-2000
			CN 1352672 A	05-06-2002
			DE 60012523 D1	02-09-2004
			DE 60012523 T2	21-07-2005
			EP 1187881 A1	20-03-2002
			JP 2003501511 T	14-01-2003
			US 6299799 B1	09-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002855

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F220/14 C08F2/44 C08K9/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 505 230 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 23. September 1992 (1992-09-23)	1-15
Y	Beispiel 1 Seite 5, Zeile 48 Seite 6, Zeile 33 Seite 6, Zeile 28 Seite 5, Zeile 22 - Zeile 23 -----	6
X	WO 98/59388 A (UNIV NORTH CAROLINA [US]; UNIV MICHIGAN [US]; KHAN SAAD A [US]; FEDKIW) 30. Dezember 1998 (1998-12-30)	1-15
Y	Beispiel 5 -----	6
A	WO 00/73393 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 7. Dezember 2000 (2000-12-07)	1-15
Y	Seite 9, Zeile 14; Beispiel 4 -----	6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/08/2009

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

Friederich, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002855

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0505230	A	23-09-1992	FR 2674251 A1	25-09-1992
			JP 2042320 C	09-04-1996
			JP 5115772 A	14-05-1993
			JP 7063614 B	12-07-1995
WO 9859388	A	30-12-1998	AU 8260498 A	04-01-1999
			EP 1038330 A1	27-09-2000
			US 5965299 A	12-10-1999
WO 0073393	A	07-12-2000	AU 4710000 A	18-12-2000
			CN 1352672 A	05-06-2002
			DE 60012523 D1	02-09-2004
			DE 60012523 T2	21-07-2005
			EP 1187881 A1	20-03-2002
			JP 2003501511 T	14-01-2003
			US 6299799 B1	09-10-2001