

(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  
23. September 2004 (23.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/081076 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 59/00, C08L 63/00, C08K 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001871

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Februar 2004 (25.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
03005538.8 11. März 2003 (11.03.2003) EP  
03005377.1 12. März 2003 (12.03.2003) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EGER, Christian  
[DE/DE]; Bäckerstrasse 22, 21357 Bardowick (DE).  
SPRENGER, Stephan [DE/DE]; Albert-Ihle-Strasse 8a,  
22113 Oststeinbek (DE).

(74) Anwalt: GLAWE DELFS MOLL; Rothenbaumchaussee  
58, 20148 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,  
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent  
(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERIC EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) Bezeichnung: POLYMERE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a polymeric composition containing: a) at least one epoxy resin; b) at least one copolymer with groups, which react with epoxy resins, and with a glass transition temperature  $T_g$  of  $-20^\circ\text{C}$  or lower; c) nanoparticles having a mean particle size  $d_{\text{max}}$  ranging from 5 to 150 nm that is measured by means of a small-angle neutron scattering (SANS). The inventive composition enables the production of adhesives, composite materials, coatings and casting compounds exhibiting improved mechanical properties, particularly improve impact strength.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine polymere Zusammensetzung, die enthält: a) mindestens ein Epoxidharz, b) mindestens ein Copolymer mit gegenüber Epoxidharzen reaktiven Gruppen und einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-20^\circ\text{C}$  oder weniger, c) Nanoteilchen mit einer mittels Neutronenkleinwinkelsteuerung (SANS) gemessenen mittleren Teilchengröße  $d_{\text{max}}$  von 5 bis 150 nm. Die erfindungsgemässe Zusammenstellung erlaubt die Herstellung von Klebstoffen, Verbundwerkstoffen, Coatings und Vergussmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere verbesserter Schlagzähigkeit.

WO 2004/081076 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

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

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

5

### Polymere Epoxidharz-Zusammensetzung

10 Die Erfindung betrifft polymere Zusammensetzungen auf Epo-  
xidharz-Basis. Epoxidharze werden im Stand der Technik um-  
fangreich verwendet für Klebstoffe (heißhärtende Einkompo-  
nenten-Klebstoffe und raumtemperaturhärtende Zweikomponen-  
15 ten-Klebstoffe), als Harzbestandteil von Verbundwerkstof-  
fen, insbesondere Faserverbundwerkstoffen, für sog. Coa-  
tings (Beschichtungen) und als Vergussmasse, beispielsweise  
für den Verguss von Elektronikbauteilen. Epoxidharze sind  
in ausgehärtetem Zustand in der Regel hart und spröde. Sie  
besitzen eine geringe mechanische Widerstandsfähigkeit ins-  
20 besondere gegen schälende und schlagende Beanspruchungen.  
Es ist daher bereits vorgeschlagen worden (WO-A-00/20483)  
durch heterodispersen Einbau eines modifizierenden Copoly-  
mers auf Basis eines Carboxylgruppenhaltigen Butadienacryl-  
nitrilkautschuks die Schlagzähigkeit von Epoxidharzen zu  
25 verbessern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine polymere Zu-  
sammensetzung der eingangs genannten Art zu schaffen, die  
gegenüber dem genannten Stand der Technik verbesserte Ei-  
30 genschaften aufweist.

Die erfindungsgemäße polymere Zusammensetzung enthält fol-  
gende Bestandteile:

- 35 a) mindestens ein Epoxidharz
- b) mindestens ein Copolymer mit gegenüber Epoxidharzen re-  
aktiven Gruppen und einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von

c)  $-20^{\circ}\text{C}$  oder weniger,

d) Nanoteilchen mit einer mittels Neutronenkleinwinkel-  
steuerung (SANS) gemessenen mittleren Teilchengröße  $d_{\text{max}}$   
5 von 5 bis 150 nm.

Zunächst seien einige im Rahmen der Erfindung verwendete  
Begriffe erläutert.

10 Epoxidharze sind Monomere oder Prepolymere, die durch-  
schnittlich zwei oder mehr Epoxidgruppen pro Molekül ent-  
halten. Die Reaktion dieser Epoxidharze mit einer Reihe von  
bekannten Härtern führt zu vernetzten oder thermogehärteten  
Duroplasten. Im Rahmen der Erfindung verwendbare Epoxidhar-  
15 ze sind beispielsweise beschrieben in Ullmanns Encyclopedia  
of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band A12, Seite 285  
ff.

Das erfindungsgemäß vorgesehene Copolymer muss reaktive  
20 Gruppen besitzen, die mit den Epoxygruppen des Epoxidharzes  
reagieren können und so das Copolymer chemisch in das Epo-  
xidharz binden. Die Bezeichnung Copolymer bedeutet in die-  
sem Zusammenhang, dass das Polymer durch diese reaktiven  
Gruppen chemisch mit dem Epoxidharz reagieren kann. Dieses  
25 Copolymer mit reaktiven Gruppen kann strukturell ein Homo-  
oder Copolymer bzw. -oligomer sein. Das Copolymer weist ei-  
ne Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-20^{\circ}\text{C}$  oder weniger auf.  
Es bildet in dem erfindungsgemäßen Polymer nach dessen Aus-  
härtung sog. Kautschukdomänen, die diese genannte Glasüber-  
30 gangstemperatur besitzen. Bei den Kautschukdomänen handelt  
es sich um im wesentlichen nur das Copolymer enthaltende  
Phasen, die in das Epoxidharz eingelagert sind und eine Mo-  
difizierung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere  
der Schlagzähigkeit, bewirken. Innerhalb dieser Kautschuk-  
35 domänen können beispielsweise zwischen den Copolymermolekü-  
len im wesentlichen lediglich van der Waals-Kräfte wirken,  
im Grenzbereich zur Epoxidharzmatrix erfolgt aufgrund der

gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen ein Einpenetrieren des Copolymers in die Epoxidharzmatrix. Die erfindungsgemäße polymere Zusammensetzung ist nach ihrer Aushärtung in einem Zustand, den man als Grenzfall zwischen einem echten Zwei-  
5 phasensystem (Epoxidharzmatrix mit Kautschukdomänen) und einem interpenetrierenden Netzwerk ansehen kann.

Ein weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind Nanoteilchen oder Nanopartikel mit einer mittleren Teilchengröße  $d_{max}$  von 5 bis 150 nm. Als Verfahren zur  
10 Messung der mittleren Teilchengröße kommt die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS small angle neutron scattering) zur Anwendung. Dieses Messverfahren ist dem Fachmann geläufig und bedarf hier keiner näheren Erläuterung. Bei der  
15 SANS-Messung erhält man eine Teilchengröße-Verteilungskurve, bei der der Volumenanteil von Teilchen mit entsprechender Größe (Durchmesser) aufgetragen ist über dem Teilchendurchmesser. Als mittlere Teilchengröße wird der Peak einer solchen SANS-Verteilungskurve, also die größte Volumenfraktion mit Teilchen entsprechenden Durchmessers, definiert.  
20

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die Modifizierung von Epoxidharzen mit Kautschukdomänen bildenden Copolymeren einerseits und Nanoteilchen oder -partikeln andererseits eine deutliche und unerwartete Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einer ausgehärteten erfindungsgemäßen polymeren Zusammensetzung bewirkt. Man erhält nach der Vernetzung und Härtung Duroplaste mit erheblich verbesserter Bruch- und Schlagzähigkeit, wobei andere wichtige, für Duroplaste charakteristische Eigenschaften, wie Festigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Chemikalienresistenz im wesentlichen unbeeinflusst erhalten bleiben. Für den Fachmann war nicht zu erwarten, dass die Kombination der für  
30 sich genommen jeweils bekannten Modifikation von Epoxidharzwerkstoffen mit Polymeren einerseits und Nanoteilchen andererseits eines synergistische Wirkung aufweist und eine  
35

deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt.

Die Epoxidharze können beispielsweise glycidylbasierte Harze sein. Glycidylbasierte Harze sind erhältlich durch Reagierenlassen von Epichlorhydrin mit Stoffen, die wenigstens zwei reaktive Wasserstoffatome pro Molekül aufweisen. Es kann sich dabei beispielsweise um Polyphenole, Mono- und Diamine, Aminophenole, heterozyklische Imide und Amide, aliphatische Diole und Polyole und dimere Fettsäuren handeln. Unter den glycidylbasierten Epoxidharzen sind die Polyglycidylether bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Epoxidharze auf der Basis des Diglycidylethers von Bisphenol A (DGEBA). Weiterhin verwendbar sind Epoxidharze basierend auf epoxidierten aliphatischen bzw. bevorzugt cycloaliphatischen Dienen.

Die Auswahl bevorzugter Epoxidharze hängt auch von der beabsichtigten Anwendung der erfindungsgemäßen polymeren Zusammensetzung ab, dies wird weiter unten noch näher erläutert.

Wenn im Rahmen der Erfindung von einer polymeren Zusammensetzung gesprochen wird, umfasst dieser Begriff sowohl die noch nicht vernetzte bzw. ausgehärtete Mischung der entsprechenden Bestandteile als auch einen daraus hergestellten duroplastischen Werkstoff. Bei den noch reaktionsfähigen Mischungen kann es sich sowohl um Einkomponentenmischungen handeln, die durch äußere Einflüsse zur Reaktion gebracht werden können (beispielsweise heißhärtende Einkomponentenklebstoffe) als auch um Mehrkomponentengemische, bei denen nach einer Vermischung der Komponenten die Aushärtung zum duroplastischen Werkstoff einsetzt (beispielsweise Zweikomponenten-Epoxidharzkleber).

35

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Domänen (Kautschukdomänen des Copolymers) liegt bevorzugt bei maximal  $-30^\circ\text{C}$ , weiter vorzugsweise  $-40$ ,  $-50$  bzw.  $-60^\circ\text{C}$ . Vorzugsweise un-

terschreitet sie nicht  $-100^{\circ}\text{C}$ . Die bevorzugte Glasübergangstemperatur hängt auch von der beabsichtigten Anwendung der erfindungsgemäßen polymeren Zusammensetzungen ab. Bei der Anwendung als Strukturklebstoffe im Fahrzeug- oder  
5 Flugzeugbau kommt es beispielsweise auf hohe Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen an, um eine hinreichende Festigkeit der Verklebung auch bei Unfällen (Crashsicherheit) zu gewährleisten. Gängige Prüftemperaturen für die Festigkeit von Strukturverklebungen im Automobilbau sind  
10 beispielsweise  $-40^{\circ}\text{C}$ , im Flugzeugbau  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Der Anteil des Copolymers an der erfindungsgemäßen polymeren Zusammensetzung beträgt bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, weiter vorzugsweise 4 bis 18 Gew.-%. Die Copolymere sind in  
15 der Regel nicht ohne weiteres mit dem Epoxidharz mischbar. Bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden daher in der Regel zunächst durch chemische Umsetzung der Copolymere mit einem Überschuss Epoxidharz sog. Addukte oder Prepolymere hergestellt. Diese Addukte sind  
20 mit allen gängigen Epoxidharzen beliebig mischbar. Im Rahmen der Erfindung ist es also nicht erforderlich, dass das Copolymer beim Vermischen mit den übrigen Bestandteilen der polymeren Zusammensetzung noch reaktive Gruppen aufweist. Vielmehr ist es bevorzugt, diese reaktiven Gruppen  
25 bereits in einer Vorstufe mit einem Teil des Epoxidharzes abreagieren zu lassen, wobei dieser Epoxidharzanteil einen molaren Überschuss von Epoxygruppen gegenüber den reaktiven Gruppen gegenüber den reaktiven Gruppen des Copolymers aufweist. Gegenstand der Erfindung ist somit eine polymere Zu-  
30 sammensetzung gemäß der Definition des Anspruchs 1 unabhängig davon, in welcher Reihenfolge diese Bestandteile zusammengegeben und gegebenenfalls reagieren gelassen werden und ob dies einstufig oder in mehreren aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten erfolgt. Während der Härtung einer er-  
35 findungsgemäßen Zusammensetzung tritt dann eine Phasentrennung auf und es bilden sich in der Epoxidharzmatrix die be-

reits beschriebenen Kautschukdomänen aus, welche über die Epoxidendgruppen chemisch in die Matrix eingebunden sind.

Die Kautschukdomänen in der ausgehärteten Zusammensetzung  
5 besitzen vorzugsweise eine mittlere Größe bestimmt durch  
REM oder TEM von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$ , weiter vorzugsweise 0,1  
bis 10  $\mu\text{m}$ , weiter vorzugsweise 0,2 bis 4  $\mu\text{m}$ .

Beispiele für die Copolymeren sind 1,3-Dienpolymere mit  
10 Carboxylgruppen und weiteren polaren ethylenisch ungesät-  
tigten Comonomeren. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren  
oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien.  
Beispiele für polare, ethylenische ungesättigte Comonomere  
sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Ac-  
15 ryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder  
Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäu-  
re, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester  
oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itakonsäureanhydrid,  
Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere  
20 Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte  
Copolymere sind Carboxyl-terminierte Butadienacrylnitrilco-  
polymere (CTBN), oder aminofunktionelle Butadienacryl-  
nitrilcopolymere (ATBN) die in flüssiger Form unter dem  
Handelsnamen Hycar von der Firma Noveon (früher  
25 B.F.Goodrich) angeboten werden. Diese haben Molekularge-  
wichte zwischen 2000 und 5000 und Acrylnitrilgehalte zwi-  
schen 10% und 30%. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300  
X 8, 1300 X 13, 1300 X 18 oder ATBN 1300 X 16.

30 Im Rahmen der Erfindung sind zur Aushärtung des Epoxidhar-  
zes bekannte und dem Fachmann geläufige Härtungssysteme  
vorgesehen.

Als thermisch aktivierbare oder latente Härter für das Epo-  
35 xidharz können bspw. Guanidine, substituierte Guanidine,  
substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate,  
cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren



Mischungen eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härtingsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanoguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate seien alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethylethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für hitzehärtende Einkomponenten-Pastenklebstoffe ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

15

Zusätzlich oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N, N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1, 1-Dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N, N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Acryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzyl dimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger oder Alleinhärter eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z.B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten.

35

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich als einkomponentige Klebstoffe formulieren, wobei diese sowohl als hochviskose warm applizierbare Klebstoffe formuliert

werden können als auch als thermisch härtbare Schmelzklebstoffe.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch als  
5 zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe formuliert werden, bei denen die beiden Reaktionskomponenten erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden, wobei die Aushärtung dann bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter oder erniedrigter Temperatur stattfindet. Als zweite Reaktionskomponente können hierbei die für zweikomponentige Epoxy-  
10 Klebstoffe an sich bekannten Reaktionskomponenten eingesetzt werden können, beispielsweise Di- oder Polyamine, aminoterminierte Polyalkylenglykole (z.B. Jeffamine, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide. Weitere Reaktivpartner können mercaptofunktionelle Prepolymere sein wie z.B. die  
15 flüssigen Thiokol-Polymere. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Epoxyzusammensetzungen auch mit Carbonsäureanhydriden als zweiter Reaktionskomponente ausgehärtet werden.

20

Der Anteil des Härter bezogen auf die Gesamtmenge von Epoxidharz und Härter kann bevorzugt zwischen 4 und 50 Gew.-% liegen.

25 Die Nanoteilchen sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliciumdioxiden, Carbonaten (beispielsweise Kreiden) und Montmorillonit. Besonders bevorzugt sind Siliciumdioxidnanoteilchen, wie sie in der WO-A-02/083776 offenbart sind. Bevorzugt sind die Nanoteilchen oberflächen-  
30 modifiziert, um deren Agglomeration zu verhindern oder verringern und den Einbau in die Harzmatrix zu erleichtern. Bei Siliciumdioxiden ist eine bevorzugte Oberflächenmodifikation die Silanisierung mit geeigneten Silanen.

35 Die Silane können hydrolysierbare und nicht hydrolysierbare, ggf. funktionelle Gruppen aufweisen. Beispiele für hydrolysierbare Gruppen sind Halogen-, Alkoxy-, Alkenoxy-, Acylox-, Oximino- und Aminogruppen. Beispiele für funktio-

nelle, nicht hydrolysierbare Gruppen sind Vinyl-, Aminopropyl-, Chlorpropyl-, Aminoethylaminopropyl-, Glycidylpropyl-, Mercaptopropyl- oder Methacryloxypropyl-Gruppen. Beispiele für nicht hydrolysierbare, nicht funktionelle Gruppen sind einwertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffreste. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Silane sind:  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Amino-Propyldimethylmethoxysilan, Glycidylpropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Chlorpropyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltrispropenoxysilan, Vinyldimethylbutanoximsilan, Vinyltrisbutanoximsilan, Trimethylchlorsilan, Vinyldimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Vinylmethylchlorsilan.

15

Die Silane werden bevorzugt in einer Konzentration von 40 bis 200 Mol-% und besonders bevorzugt von 60 bis 150 Mol-% bezogen auf die molare Menge Silanolgruppen auf der Oberfläche der Nanoteilchen eingesetzt.

20

Die mittlere Teilchengröße  $d_{max}$  der Nanoteilchen liegt bevorzugt zwischen 6 und 100 nm, weiter vorzugsweise 6 und 40 nm, weiter vorzugsweise 8 und 30 nm, weiter vorzugsweise 10 und 25 nm. Die maximale Halbwertsbreite der Verteilungskurve der Teilchengröße der Nanoteilchen beträgt vorzugsweise maximal 1,5  $d_{max}$ , weiter vorzugsweise maximal 1,2  $d_{max}$ , weiter vorzugsweise maximal 0,75  $d_{max}$ . Die Halbwertsbreite der Verteilungskurve ist die Breite (in nm) der Verteilungskurve auf halber Höhe, also bei der Hälfte des Teilchenvolumenanteils bei dem Verteilungskurvenpeak  $d_{max}$  oder (anders ausgedrückt) die Breite der Verteilungskurve auf halber Höhe der Y-Achse (relativ zur Höhe der Kurve bei  $d_{max}$ ).

30

Die Nanoteilchen können eine mono- oder multimodale Verteilungskurve aufweisen. Bei einer monomodalen Verteilungskurve weist diese lediglich ein Maximum auf. Eine multimodale Verteilungskurve weist zwei oder mehr Maxima auf, innerhalb

35

des genannten Bereichs von 5 bis 150 nm gibt es also zwei oder mehr Maxima  $d_{\max}$  der Kurve. Unter den Nanoteilchen mit multimodalen Verteilungskurven sind Teilchen mit bi- oder trimodaler Verteilungskurve bevorzugt. Bei multimodalen Verteilungskurven wird die Breite der Halbwertskurve für jedes Maximum separat bestimmt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Klebstoff, der eine erfindungsgemäße polymere Zusammensetzung enthält. Weiter oben sind Ein- und Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoffe sowie deren mögliche Verwendung insbesondere für Strukturverklebungen im Fahrzeug- und Flugzeugbau bereits erläutert worden. Bei Klebstoffen werden die Epoxidharze bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A und Bisphenol F basierten Harzen. Der Anteil der Nanoteilchen an der polymeren Zusammensetzung beträgt bei Klebstoffen bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, weiter vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%. Es hat sich herausgestellt, dass erfindungsgemäße Klebstoffe mit Nanoteilchengehalten von deutlich über 2 Gew.-% keine signifikante Verbesserung der Schlagzähigkeit (gemessen durch Zugscherversuche nach DIN 55283) mehr erreichen.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Verbundwerkstoffe, die erfindungsgemäße polymere Zusammensetzungen enthalten. Es handelt sich insbesondere um Faserverbundwerkstoffe wie Glasfaser- oder Kohlefaserverbundwerkstoffe. Die polymere Zusammensetzung der Erfindung ist in einem solchen Verbundwerkstoff das Imprägnierharz. Das Imprägnierharz ist das Matrixharz, in dem die Fasern oder Gewebe eingebettet sind, unabhängig von dem Einbettungsverfahren. Aufgrund der sehr geringen Teilchengröße der Nanoteilchen kann eine erfindungsgemäße polymere Zusammensetzung als Imprägnierharz problemlos auch in dichtgepackte Verstärkungsfasern, wie sie für hoch beanspruchte Verbundwerkstoffe vorgesehen sind, eindringen. Damit können sich die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im gesamten Bauteil entfalten. Für die Verwendung im

Rahmen von Verbundwerkstoffen sind die Epoxidharze bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A und Bisphenol F basierten Harzen, Novolakharzen und aromatischen Glycidylaminen. Der Anteil der Nanoteilchen an der polymeren Zusammensetzung beträgt bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, weiter vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-%. Erfindungsgemäße Verbundwerkstoffe können bspw. zur Herstellung von Leiterplatten, Strukturbauteilen für Fahrzeuge und Flugzeuge, Sportgeräte, Radarmasten, Windmühlenflügeln oder dergleichen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Coatings, die eine erfindungsgemäße polymere Zusammensetzung enthalten. Solche Coatings können beispielsweise Farben, Lacke oder sonstige Beschichtungen sein. Bei Coatings wirkt sich besonders vorteilhaft aus, dass durch den Gehalt an Nanoteilchen die Abrieb- und Kratzfestigkeit sowie die Sperrwirkung gegen die Penetration der Beschichtung durch Gase und Feuchtigkeit erhöht werden. Für die Verwendung bei Coatings werden die Epoxidharze der erfindungsgemäßen polymeren Zusammensetzung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A und Bisphenol F basierten Harzen sowie epoxidierten Cycloaliphaten. Der Anteil der Nanoteilchen an der polymeren Zusammensetzung beträgt bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, weiter vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Vergussmassen, die eine erfindungsgemäße polymere Zusammensetzung enthalten. Vergussmassen werden in der Elektro- und Elektronikindustrie als Elektroisolierharze beispielsweise beim Verguss von Spulen oder Transformatoren verwendet oder als sog. Die-Attach-Klebstoff zum Verkleben von Bauteilen auf Leiterplatten eingesetzt. Beim Verguss von Spulen kommt es darauf an, dass die Vergussmasse (das Imprägnierharz) möglichst leicht und fehlerfrei durch die oft nur wenige  $\mu\text{m}$  großen Abstände der Spulenwicklungen fließen kann. Dies ist bei den nanogefüllten polymeren Zusammensetzungen der Erfindung problemlos möglich. Für die Verwendung im Rahmen von Ver-

gussmassen werden die Epoxidharze bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A und Bisphenol F basierten Harzen sowie der epoxidierten Cycloaliphaten. Der Anteil der Nanoteilchen an der polymeren Zusammensetzung

5 beträgt bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, weiter vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen polymeren Zusammensetzung zur Herstellung eines Produktes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Klebstoffen, Verbundwerkstoffen, Coatings und Vergussmassen.

10

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen erläutert.

15

Beispiele 1 und 2

Formulierung heißhärtender Einkomponenten-Klebstoffe.

20

Heißhärtende Einkomponentenklebstoffe wurden gemäß der Rezeptur der nachfolgenden Tabelle 1 eingesetzt. Die Zahlenangaben in der Tabelle sind Gewichtsanteile. Beispiel 1 und 2 sind erfindungsgemäße Beispiele, Kontrolle 1 ist ein Epoxidharz, Kontrolle 2 ein Epoxidharz mit einem CTBN-Copolymer

25

Tabelle 1

	Kont 1	Kont 2	Bspl. 1	Bspl. 2
DGEBA	100	77,5	73,7	76,0
Nano-Addukt	-	-	43,8	40,0
Albipox 2000	-	37,5	-	-
Cabot TS 720	2	2	2	2
Dyhard 100 SF	4	4	4	4
Dyhard UR 300	2	2	2	2
Gew.-% Nanoteilchen	0	0	2,0	0,81

DGEBA: Diglycidylether des Bisphenol A

5 Nanoaddukt: monomodales SiO<sub>2</sub> mit einer d<sub>max</sub> von 20 nm in einem Addukt aus DGEBA-Epoxidharz und dem CTBN-Kautschuk Hycar 1300 X 13.

Albipox 2000: Kautschukmodifiziertes Epoxidharz, Harzbasis DGEBA, NBR-Kautschukgehalt 40% (Fa. hanse chemie GmbH)

Cabot TS 720: Pyrogene Kieselsäure als Thixotropiermittel

Dyhard 100 SF: Heißhärter auf Basis Dicyandiamid

Dyhard UR 300: Härtungsbeschleuniger auf Basis Monuron (p-Chlorphenyl-N,N-Dimethylharnstoff)

Beispiele 3 und 4

10

Zweikomponentenklebstoffe

15 Zweikomponentenklebstoffe wurden gemäß den Rezepturen der Tabelle 2 angesetzt. Die Zahlenangaben in der Tabelle sind Masseteile. Die Beispiele 3 und 4 sind erfindungsgemäße Beispiele, Kontrolle 3 ist ein Vergleichsbeispiel ohne Nanoteilchen.

Tabelle 2

20

	Kont 3	Bspl. 3	Bspl. 4
Komponente A			
DGEBA	100	92,5	96,25
Nanopox	-	12,5	6,25
Komponente B			
Polyox P 502	91,5	88,9	90,4
Hycar 1300x16	45,8	44,5	45,2
Gew.-% Nanoteilchen	0	2,1	1,05

Nanopox: 40 Gew.-% Nano-SiO<sub>2</sub> mit einer d<sub>max</sub> von 20 nm  
in DGEBA.  
Polypox P 502 Härter auf Basis Isophorondiamin  
(Hersteller  
UPPC)  
Hycar 1300 X ATBN erhältlich von der Firma Noveon  
16:

### Beispiel 5

#### 5 Zugscherfestigkeitsversuche

Die Einkomponentenklebstoffe der Tabelle 1 bzw. die Kompo-  
nenten A und B der Zweikomponentenklebstoffe der Tabelle 2  
wurden für Zugscherversuche nach DIN 55283 auf unbehandel-  
10 tes Aluminium aufgetragen. Die Dicke der Klebschicht wurde  
mittels Glasperlen auf 0,5 mm eingestellt. Die Klebstoffe  
der Tabelle 1 wurde 1 Stunde bei 120°C und anschließend  
zwei Stunden bei 180°C gehärtet. Die Zweikomponentenkleb-  
stoffe der Tabelle 2 wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur  
15 und zwei Stunden bei 60°C gehärtet.

Folgende Zugscherfestigkeiten (gemessen in MPa) wurden er-  
mittelt:

	Kontrolle 1:	10,9
20	Kontrolle 2:	16,7
	Beispiel 1:	18,3
	Beispiel 2:	20,1
	Kontrolle 3:	13,4
	Beispiel 3:	17,8
25	Beispiel 4:	19,2



**Patentansprüche**

- 5
1. Polymere Zusammensetzung, die enthält:
- a) mindestens ein Epoxidharz,
- 10 b) mindestens ein Copolymer mit gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen und einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-20^\circ\text{C}$  oder weniger,
- c) Nanoteilchen mit einer mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) gemessenen mittleren Teilchengröße  $d_{\text{max}}$  von 5 bis 150 nm.
- 15
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyglycidylethern und epoxidierten Cycloaliphaten.
- 20
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Copolymers  $-20$  bis  $-100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-30$  bis  $-100^\circ\text{C}$ , weiter vorzugsweise  $-40$  bis  $-100^\circ\text{C}$ , weiter vorzugsweise  $-50$  bis  $-100^\circ\text{C}$ , weiter vorzugsweise  $-60$  bis  $-100^\circ\text{C}$  beträgt.
- 25
- 30 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Copolymers an der Zusammensetzung 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 18 Gew.-% beträgt.
- 35 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer in der ausgehärteten Zusammensetzung Kautschukdomänen mit einer mittleren Größe von  $0,05$  bis  $20 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $0,1$

bis 10  $\mu\text{m}$ , weiter vorzugsweise 0,2 bis 4  $\mu\text{m}$  bildet.

- 5 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer ein Carboxy-terminiertes Butadienacrylnitril (CTBN) ist.
- 10 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanoteilchen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Siliciumdioxiden, Carbonaten und Montmorillonit.
- 15 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße  $d_{\text{max}}$  der Nanoteilchen zwischen 6 und 100 nm, vorzugsweise 6 und 40 nm, weiter vorzugsweise 8 und 30 nm, weiter vorzugsweise 10 und 25 nm liegt.
- 20 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Halbwertsbreite der Verteilungskurve der Teilchengröße der Nanoteilchen maximal  $1,5 d_{\text{max}}$ , vorzugsweise maximal  $1,2 d_{\text{max}}$ , weiter vorzugsweise maximal  $0,75 d_{\text{max}}$  beträgt.
- 25 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanoteilchen eine mono- oder multimodale Verteilungskurve aufweisen.
- 30 11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verteilungskurve mono-, bi- oder trimodal ist.
- 35 12. Klebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er eine polymere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.
13. Klebstoff nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A- und Bisphenol F-basierten

Harzen.

14. Klebstoff nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Nanoteilchen an der polymeren Zusammensetzung 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% beträgt.
15. Verbundwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er eine polymere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.
16. Verbundwerkstoff nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A- und Bisphenol F-basierten Harzen, Novolakharzen und aromatischen Glycidylaminen.
17. Verbundwerkstoff nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Nanoteilchen an der polymeren Zusammensetzung 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-% beträgt.
18. Coating, dadurch gekennzeichnet, daß es eine polymere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.
19. Coating nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A- und Bisphenol F-basierten Harzen, sowie epoxidierten Cycloaliphaten.
20. Coating nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Nanoteilchen an der polymeren Zusammensetzung 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% beträgt.
21. Vergußmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine polymere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis

11 enthält.

22. Vergußmasse nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe be-  
stehend aus Bisphenol A- und Bisphenol F-basierten  
Harzen.
23. Vergußmasse nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Anteil der Nanoteilchen an der poly-  
meren Zusammensetzung 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise  
20 bis 50 Gew.-% beträgt.
24. Verwendung einer polymeren Zusammensetzung nach einem  
der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung eines Produktes  
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Klebstoffen,  
Verbundwerkstoffen, Coatings und Vergußmassen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/001871

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C08G59/00 C08L63/00 C08K3/00

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)

IPC 7 C08G C08L C09J C08K

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

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where 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	US 5 686 509 A (NAGASE TOSHIO ET AL) 11 November 1997 (1997-11-11) examples 7,8; table 1	1-5, 7-24
X	WO 00/20483 A (HENKEL TEROSON GMBH ;SCHENKEL HUBERT (DE)) 13 April 2000 (2000-04-13) page 21; examples 7-12	1-24
A	WO 02/083776 A (HANSE CHEMIE GMBH ;ADAM JOHANNES (DE); EGER CHRISTIAN (DE); PYRLIK) 24 October 2002 (2002-10-24) the whole document	1-24

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

29 June 2004

Date of mailing of the international search report

06/07/2004

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

Marquis, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/EP2004/001871

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5686509	A	11-11-1997	JP 6330013 A	29-11-1994
			WO 9428082 A1	08-12-1994
WO 0020483	A	13-04-2000	DE 19845607 A1	20-04-2000
			AU 6197299 A	26-04-2000
			BR 9915911 A	14-08-2001
			CA 2346634 A1	13-04-2000
			CN 1328588 T	26-12-2001
			CZ 20011222 A3	15-08-2001
			WO 0020483 A2	13-04-2000
			EP 1123348 A2	16-08-2001
			HU 0104052 A2	28-02-2002
			JP 2002526618 T	20-08-2002
			PL 347571 A1	08-04-2002
			SK 4562001 A3	08-10-2001
			TR 200100964 T2	21-10-2002
			ZA 200102837 A	05-07-2002
WO 02083776	A	24-10-2002	EP 1236765 A1	04-09-2002
			CA 2442369 A1	24-10-2002
			WO 02083776 A1	24-10-2002
			EP 1366112 A1	03-12-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/001871

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G59/00 C08L63/00 C08K3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G C08L C09J C08K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 686 509 A (NAGASE TOSHIO ET AL) 11. November 1997 (1997-11-11) Beispiele 7,8; Tabelle 1 -----	1-5,7-24
X	WO 00/20483 A (HENKEL TEROSON GMBH ;SCHENKEL HUBERT (DE)) 13. April 2000 (2000-04-13) Seite 21; Beispiele 7-12 -----	1-24
A	WO 02/083776 A (HANSE CHEMIE GMBH ;ADAM JOHANNES (DE); EGER CHRISTIAN (DE); PYRLIK) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) das ganze Dokument -----	1-24

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juni 2004	06/07/2004

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  Marquis, D
---	---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001871

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5686509	A	11-11-1997	JP 6330013 A WO 9428082 A1	29-11-1994 08-12-1994
WO 0020483	A	13-04-2000	DE 19845607 A1 AU 6197299 A BR 9915911 A CA 2346634 A1 CN 1328588 T CZ 20011222 A3 WO 0020483 A2 EP 1123348 A2 HU 0104052 A2 JP 2002526618 T PL 347571 A1 SK 4562001 A3 TR 200100964 T2 ZA 200102837 A	20-04-2000 26-04-2000 14-08-2001 13-04-2000 26-12-2001 15-08-2001 13-04-2000 16-08-2001 28-02-2002 20-08-2002 08-04-2002 08-10-2001 21-10-2002 05-07-2002
WO 02083776	A	24-10-2002	EP 1236765 A1 CA 2442369 A1 WO 02083776 A1 EP 1366112 A1	04-09-2002 24-10-2002 24-10-2002 03-12-2003