

(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

20. September 2012 (20.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/123403 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 59/00 (2006.01) C08G 59/18 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/054255

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2012 (12.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 013 645.2 11. März 2011 (11.03.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG**
E. V. [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LÜHRING, Andreas**
[—/DE]; Koppelweg 39, Rastede 26180 (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GbR**;
Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: EPOXY RESIN SYSTEM WITH VISUAL MONITORING OF THE HARDENING STATE

(54) Bezeichnung : EPOXIDHARZSYSTEM MIT VISUELLER KONTROLLE DES AUSHÄRTEZUSTANDES

(57) Abstract: The present invention relates to an epoxy resin system comprising a dye which indicates the progress or the end point of the hardening of the epoxy resin by a color change in the course of hardening of the epoxy resin system. The invention further relates to components coated with an inventive epoxy resin system and additionally describes the use of the epoxy resin system as a thermally hardenable adhesive. In accordance with the present invention, a process is likewise defined for indicating the progress or the end point of the hardening reaction of an epoxy resin system. In addition, the present invention describes the use of a dye which reacts with a color change with an epoxy resin system as an indicator for the progress or the end point of the hardening of an epoxy resin system.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Epoxidharzsystem, das einen Farbstoff beinhaltet, der beim Aushärten des Epoxidharzsystems durch Farbänderung den Verlauf bzw. den Endpunkt der Aushärtung des Epoxidharzes indiziert. Die Erfindung betrifft weiterhin Bauteile, die mit einem erfindungsgemäßen Epoxidharzsystem beschichtet sind und beschreibt zudem die Verwendung des Epoxidharzsystems als thermisch aushärtbaren Klebstoff. Ebenso wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Anzeige des Verlaufs bzw. des Endpunktes der Aushärtungsreaktion eines Epoxidharzsystems definiert. Zudem beschreibt die vorliegende Erfindung die Verwendung eines mit einem Epoxidharzsystem unter Farbänderung reagierenden Farbstoffes als Indikator für den Verlauf bzw. den Endpunkt der Aushärtung eines Epoxidharzsystems.



WO 2012/123403 A1

Epoxidharzsystem mit visueller Kontrolle des
Aushärtezustandes

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Epoxidharzsystem, das einen Farbstoff
5 beinhaltet, der beim Aushärten des Epoxidharzsystems durch Farbänderung
den Verlauf bzw. den Endpunkt der Aushärtung des Epoxidharzes indiziert. Die
Erfindung betrifft weiterhin Bauteile, die mit einem erfindungsgemäßen Epo-
xidharzsystem beschichtet sind und beschreibt zudem die Verwendung des
Epoxidharzsystems als thermisch aushärtbaren Klebstoff. Ebenso wird gemäß
10 der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Anzeige des Verlaufs bzw. des
Endpunktes der Aushärtungsreaktion eines Epoxidharzsystems definiert. Zu-
dem beschreibt die vorliegende Erfindung die Verwendung eines mit einem
Epoxidharzsystem unter Farbänderung reagierenden Farbstoffes als Indikator
für den Verlauf bzw. den Endpunkt der Aushärtung eines Epoxidharzsystems.

15 Einkomponentige Epoxidharzklebstoffe bestehen in den meisten Fällen aus
einem Epoxidharz und einem Härter, welcher bei Temperaturen deutlich
oberhalb der Lagertemperatur des Klebstoffes zur Reaktion gebracht wird. Bei
der Lagertemperatur des Klebstoffes reagiert der Härter nur sehr langsam. Die
20 Lagerstabilität solcher Klebstoffe ist begrenzt. Der Aushärtezustand des Kleb-

stoffes ist oft nur mit aufwändigen analytischen Methoden feststellbar.

Aus der US 6,017,983 ist ein thermisch härtender Klebstoff bekannt, der auf einem Epoxidharz basiert. Diese Klebstoff-Zusammensetzung beinhaltet einen Anhydrid-Härter sowie einen Farbstoff, der einen reversiblen Komplex mit dem Anhydrid-Härter bildet. Der Farbstoff ändert dabei seine Farbe, sobald der Anhydrid-Härter aufgebraucht ist.

Aus der EP 2 223 966 A1 ist eine Epoxidharz-Zusammensetzung bekannt, die auf aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen als Härter basiert. Diese Zusammensetzung kann einen Farbstoff beinhalten. Eine Indikation des Härungsverlaufs wird in dieser Patentanmeldung jedoch nicht erwähnt.

Ausgehend hiervon ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine universelle Indikation des Verlaufs des Aushärtungsvorgangs bzw. das Ende des Aushärtungsvorgangs bei Epoxidharzsystemen optisch darzustellen, ohne auf bestimmte Epoxidharzsysteme beschränkt zu sein. Hier soll ebenfalls erkennbar sein, ob der Klebstoff für die Anwendung noch genügend frisch, also nicht überlagert ist, was bei dem System nach US 6,017,983 nicht möglich ist, da hier der Farbumschlag nur den vollständigen Verbrauch des Härters zeigt.

Diese Aufgabe wird bezüglich eines Epoxidharzsystems mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie bezüglich eines mit dem Epoxidharzsystem beschichteten Bauteils mit den Merkmalen des Patentanspruchs 8 gelöst. Verwendungen des Epoxidharzsystems sind in Patentanspruch 9 angegeben. Patentanspruch 11 beschreibt ein Verfahren zur Anzeige des Verlaufs bzw. des Endpunktes der Aushärungsreaktion eines erfindungsgemäßen, Epoxidharzsystems, während mit Patentanspruch 12 Verwendungszwecke eines Farbstoffes als Indikator zur Anzeige des Aushärtungsvorgangs bzw. Endpunktes bei Epoxidharzen betrifft. Die jeweiligen abhängigen Patentansprüche stellen dabei vorteilhafte Weiterbildungen dar.

Erfindungsgemäß wird somit ein insbesondere wärmehärtendes Epoxidharzsystem angegeben, das die folgenden Bestandteile umfasst:

- a) mindestens ein Epoxidharz,
- b) mindestens einen Härter oder Beschleuniger für das Epoxidharz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Imidazolderivaten, Aziridinderivaten, Triazinderivaten, Imidazolinderivaten, o-Tolylbiguanid, cyclischen Amidinen, substituierten Guanidinen, Dicyandiamid, aromatischen Aminen, bei Raumtemperatur festen Polyaminen und/oder Mischungen hieraus, wobei der mindestens eine Härter oder Beschleuniger für das Epoxidharz zu mindestens 0,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Epoxidharzsystem, enthalten ist, sowie
- c) mindestens einen Farbstoff, der beim Aushärten des Epoxidharzsystems mit dem Epoxidharz unter Farbänderung reagiert.

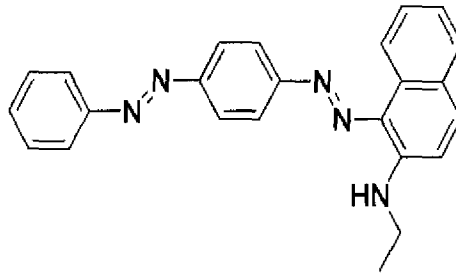
Durch die Verwendung eines Epoxidharzklebstoffs, welcher einen Farbstoff enthält, der mit fortschreitender Härtung des Klebstoffes seine Farbe ändert, kann visuell eine Aussage über den Verlauf der Aushärtung, den Härtungs-
zustand und die weitere Verarbeitbarkeit vorgenommen werden.

So kann z.B. festgestellt werden, ob ein Klebstoff durch falsche Lagerung oder Überlagerung bereits angehärtet ist und deshalb nicht mehr für eine bestimmte Anwendung verwendet werden darf.

Noch wichtiger ist die Kontrolle des Zustandes des Klebstoffes, wenn dieser bereits auf dem Bauteil vorbeschichtet wird und somit die zu lagernden Bauteile und der Klebstoff eine Einheit bilden. In der Regel handelt es sich bei solchen vorbeschichteten Klebstoffen um feste Klebstoffe, so dass eine Überlagerung noch nicht einmal durch eine zunehmende Verfestigung erkennbar ist. Bauteile, welche ein vorbeschichtetes Epoxidharz, welches bevorzugt eine feste Schicht ausbildet, beinhalten, sind z.B. Klebbolzen und andere durch Kleben zu befestigende Befestigungselemente oder Verstärkungsbleche.

Erfindungsgemäß werden somit Farbstoffe eingesetzt, die mit dem Epoxidharz unter Farbänderung reagieren können, d.h. eine Reaktivität gegenüber Epoxidharzen aufweisen, wobei die Reaktion mit den Epoxidharzen den Farbumschlag bedingt.

Es wurde dabei gefunden, dass Farbstoffe, die beispielsweise Aminogruppen aufweisen, wie Sudan Rot 7b,

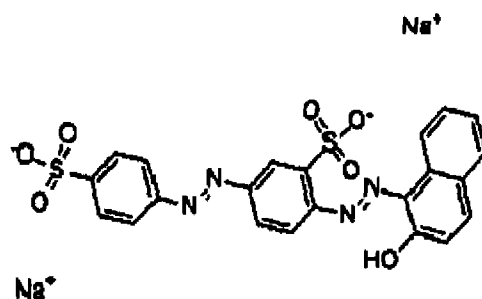


Sudan Rot 7b

keine Farbveränderung beim Aushärten von Epoxidharzen zeigen.

Ebenso eignen sich chemische Farbstoffe, wie beispielsweise Ponceau BS (Acid Red 66) nicht, da ebenso kein Farbumschlag bei der Aushärtung des Epoxidharzsystems festgestellt werden konnte.

Farbstoffe, die als Ammonium- oder Sulfonsäuresalz vorliegen, sind im Allgemeinen nicht oder nur wenig in organischen Systemen löslich. So konnte bei der Verwendung des ionischen Farbstoffs Ponceau BS (Acid Red 66) kein Farbumschlag bei der Aushärtung des oben beschriebenen Klebstoffes festgestellt werden.



Ponceau BS (Acid Red 66)

Besonders bevorzugte Farbstoffe sind dabei nicht-ionische Farbstoffe, die eine –OH-Funktionalität aufweisen, d.h. Hydroxylgruppen-haltige Farbstoffe.

Epoxidharzsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

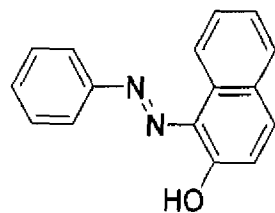
- a) das mindestens eine Epoxidharz zu 20. bis 99 Gew.-%, bevorzugt zu 40 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 50 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Epoxidharzsystem, und/oder
- b) der mindestens eine Härter oder Beschleuniger für das Epoxidharz zu mindestens 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt zu 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Epoxidharzsystem,

enthalten ist.

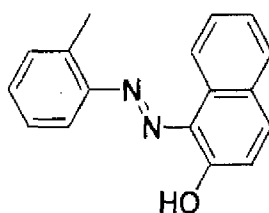
Insbesondere ist dabei der mindestens eine Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens eine –OH-Funktionalität aufweisenden Azofarbstoffen, Triphenylmethanfarbstoffen, Antrachinonfarbstoffen, Xanthenfarbstoffen, Phthaleinfarbstoffen und/oder Mischungen hieraus.

Besonders bevorzugte Azofarbstoffe sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Phenylazo-naphthalin-2-ol (Sudan[°] I), 1-(2,4-Dimethylphenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[°] II), 1-(4-Phenylazo-phenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[°] III), 1-(2-Methyl-4-o-tolylazo-phenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[°] IV), 1-[4-(3-Methylphenylazo)-3-methylphenylazo]naphthalin-2-ol (Sudan[°] Rot B), 1-(2-Methoxy-phenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[°] Rot G), 4-Phenylazo-resorcinol (Sudan[°] Orange G), 4-[[4-(Phenylazo)-1-naphthalinyl]azo]phenol (Disperse Orange 13), 1-(o-Tolylazo)-2-naphthol (Orange OT), 1-(4-Nitrophenylazo)-2-naphthol (Pararot), 1-(4-Chlormercuriophenylazo)-2-naphthol (Mercury Orange), 1-[4-(o-Tolylazo)-2,5-xylylazo]-2-naphthol (Oil Red EGN), 1-(4-Methyl-2-nitrophenylazo)-2-naphthol (Toluidin Red), 3-Hydroxy-4-(2-hydroxyphenylazo)-2-naphthol (Magon) 1-([4-(Xylylazo)xylyl]azo)-2-naphthol (Oil Red O) und/oder Mischungen hieraus.

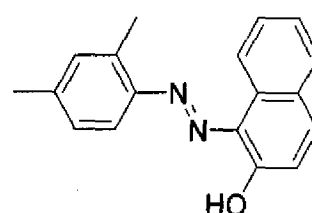
Strukturformeln einiger der zuvor beschriebenen bevorzugten Azofarbstoffe sind nachfolgend angegeben:



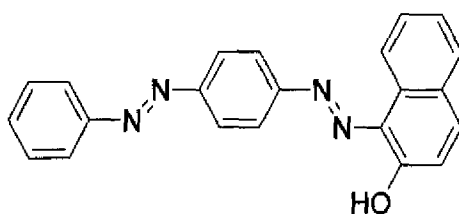
Sudan I



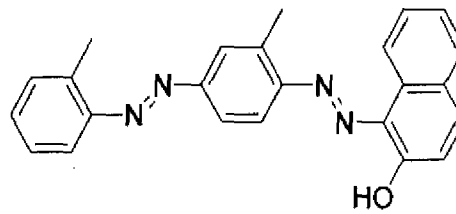
Orange OT



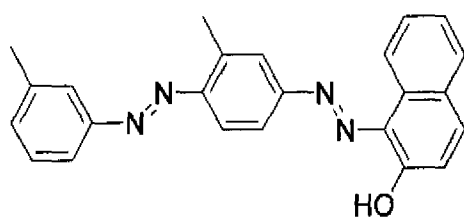
Sudan II



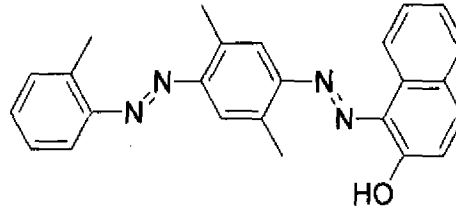
Sudan III



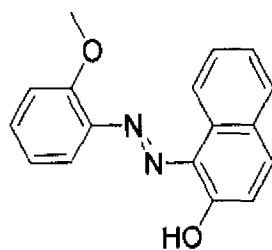
Sudan IV



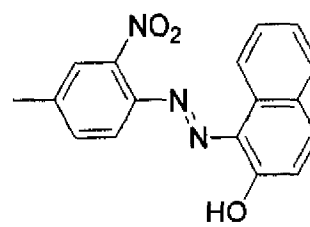
Sudan Rot B



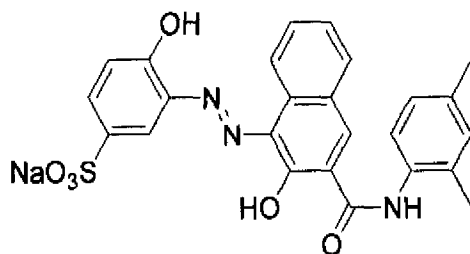
Oil Red EGN



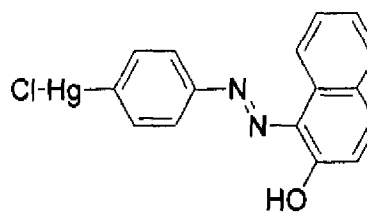
Sudan Rot G



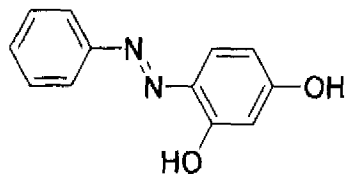
Toluidin Red



Magon



Mercury Orange



Sudan Orange G

Bevorzugte Vertreter der Triphenylmethanfarbstoffe sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4-[Bis(4-hydroxyphenyl)methylen]-2,5-cyclohexadienon (Aurin), Phenolphthalein, Thymolphthalein und/oder Mischungen hieraus.

Vorteilhafte Antrachinonfarbstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Dihydroxyanthrachinon (Alizarin), 1,2,3-Trihydroxyanthrachinon (Alizarin R), 1,2,4-Trihydroxyanthrachinon (Purpurin), 1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon (Alizarinbordeaux, Chinalizarin) und/oder Mischungen hieraus.

Ebenso ist es möglich, Mischungen und/oder Kombinationen der zuvor genannten Farbstoffe zu verwenden.

Es wird angenommen, dass eine Farbänderung durch Deprotonierung der Farbstoffe erfolgt, die durch Reaktion mit den Epoxidharzen ausgelöst wird. Der Farbumschlag tritt z.B. bei der Deprotonierung der OH-Gruppe am Naphthalin auf, die bei Reaktion mit den Epoxidharzen oder durch Änderung des pH-Wertes erfolgen. Mit dem Farbstoff Sudan III, welcher auch die Naphthol-Gruppe besitzt, konnte ebenfalls ein Farbumschlag von rot nach blau beobachtet werden. Farbstoffe ohne OH-Gruppe (z.B. Sudan 7b) zeigten keinen Farbumschlag unter den oben beschriebenen Bedingungen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist der mindestens eine Farbstoff, bezogen auf die Gewichtssumme der Komponenten a) und b), von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,05 Gew.-% enthalten.

Besonders bevorzugte Härter sind dabei Imidazol-Härter, d.h. Härter, die auf Imidazolderivaten basieren. Besonders bevorzugte Imidazolderivate sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Phenyl-4-methylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 1-Benzyl-2-phenylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-undecylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-undecylimidazolium-trimellitat, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazolium-trimellitat, 2,4-Diamino-6-[2'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazin, 2,4-Diamino-6-[2'-undecylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazin, 2,4-Diamino-6-[2'-ethyl-4'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-2,4-diamino-6-[2'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazin, 2-Phenylimidazol, 2-Phenyl-4,5-dihydroxymethylimidazol, 2-Phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazol, 2,3-Dihydro-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol, 1-Dodecyl-2-methyl-3-benzylimidazolium-chlorid, 2-Methylimidazolin, 2-Phenylimidazolin oder Addukte oder Mischungen dieser Verbindungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind aromatische Amine als Härter ausgeschlossen, weiter vorzugsweise ist der erfindungsgemäß eingesetzte Härter bzw. das Epoxidharzsystem vollständig frei von primären oder sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen. Tertiäre Amine können jedoch als katalytisch wirkende Amine enthalten sein. Imidazole im Allgemeinen sind erfindungsgemäß nicht zu den Aminen zu rechnen.

Bezüglich des Epoxidharzes, das erfindungsgemäß eingesetzt wird, unterliegt die vorliegende Erfindung keiner besonderen Beschränkung, es können alle gängigen Epoxidharze eingesetzt werden. Bevorzugte Vertreter sind dabei beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Epoxidharze. Ebenso können bi-, tri- oder polyfunktionelle Epoxidharze verwendet werden.

Besonders bevorzugte Vertreter aliphatischer Epoxidharze sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkandiol diglycidylether, insbesondere Butan- und/oder Hexandiol diglycidylether; 1,2:4,5-Diepoxy-3,3-dimethylpentan (Dimethylpentandioxid), 2,2'-Bioxiran (Butadiendiepoxyd); Di-, Tri- oder Poly-ethylenglycoldiglycidylether; Di-, Tri- oder Poly-propylenglycoldiglycidylether und/oder Mischungen hieraus.

Als cycloaliphatische Epoxidharze kommen insbesondere Epoxidharze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-Cyclohexenylmethyl-3-cyclohexylcarboxylatdiepoxid, 3,4-Epoxy cyclo hexan carbon säure-(3,4-epoxycyclohexyl-methylester), 3,4-Epoxy-6-methyl cyclo hexyl methyl-3',4'-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, 4-Vinyl-1-cyclo hexen diepoxid (Vinyl cyclo hexan dioxid), Bis(3,4-epoxycyclohexyl methyl) adipat, Dicyclo pentadiendioxid, 1,2-Epoxy-6-(2,3-epoxy propoxy) hexa hydro-4,7-methanoindan und/oder Mischungen hieraus in Frage.

Weiter vorteilhafte aromatische Epoxidharze sind dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxidharzen, Bisphenol-F-Epoxidharzen, Phenol-Novolac-Epoxidharzen, Cresol-Novolac-Epoxidharzen, Biphenylepoxidharzen, Biphenolepoxidharzen, 4,4'-Biphenyl-Epoxidharzen, Divinylbenzoldioxid, 2-Glycidylphenylglycidylether, Tetraglycidylmethylen-dianilin und/oder Mischungen hieraus.

Ebenso sind Kombinationen der voranstehend genannten Epoxidharze möglich.

Das Epoxidharzsystem der vorliegenden Erfindung kann weitere Zusatzstoffe beinhalten, wie beispielsweise Zähmodifikatoren. Die Zusatzstoffe sind im Falle ihres Vorhandenseins in einer bevorzugten Menge von 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 45 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 99 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt von 50 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das genannte Epoxidharzsystem enthalten. Insbesondere in Frage kommende Zähmodifikatoren sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus carboxylterminiertem Butadien-Acrylnitril-Flüssigkautschuk, aminterminiertem Butadien-Acrylnitril-Flüssigkautschuk, mit Maleinsäure behandeltes Polybutadien oder Butadien-Styrol-Copolymer, hydroxylfunktionellen Polybutadien-Oligomeren, epoxyterminierten Urethanpräpolymeren, epoxyterminierten Polysulfiden, epoxidierten Polybutadien, Core-Shell-Partikeln (z.B. Genioperl® der Firma Wacker), thermoplastischen Silikonelastomeren (z.B. Geniomer® von Wacker), Elastomeren, Siloxanen, Polyethern mit funktionellen Gruppen, Nanopartikeln sowie Mischungen und/oder Kombinationen hieraus.

Besonders bevorzugte Zähmodifikatoren sind beispielsweise carboxyl-terminierte Butadien-Acrylnitril-Flüssigkautschuke (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Namen Hypro von der Firma Emerald Performance Materials LLC angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen etwa 2000 und etwa 5000 und Acrylnitril-Gehalte zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-%. Konkrete Beispiele sind Hypro CBTN 1300 X8, 1300 X13 oder 1300 X15.

Zusätzlich ist es ebenso möglich, dass das Epoxidharzsystem gemäß der vorliegenden Erfindung mindestens einen Füllstoff beinhaltet, wobei der mindestens eine Füllstoff bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumpulver, Talkum, Kaolin, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Polymerpulver, Glashohlkugeln, Ruß, Feldspat, Glimmer, Quarz sowie Mischungen und/oder Kombinationen hieraus. Der mindestens eine Füllstoff ist dabei im Falle seines Vorhandenseins in einer bevorzugten Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das genannte Epoxidharzsystem enthalten.

Ebenso können in erfindungsgemäßen Epoxidharzsystemen Beschleuniger enthalten sein. Diese Beschleuniger unterscheiden sich von den eingangs beschriebenen Härtern oder Beschleunigern für die Epoxidharze. Diese Beschleuniger sind dabei im Falle seines Vorhandenseins in einer bevorzugten Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das genannte Epoxidharzsystem enthalten. Außerdem kann der Klebstoff Reaktivverdünner oder sonstige in Epoxidharzformulierungen typische Rohstoffe enthalten, die jeweils im Falle ihres Vorhandenseins in einer bevorzugten Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das genannte Epoxidharzsystem enthalten.

Das Epoxidharzsystem kann dabei in allen gängigen Zubereitungsformen vorliegen, d.h. als Einkomponentensystem, in dem alle Komponenten gebrauchsfertig in Mischung nebeneinander vorliegen. Eine derartige Zusammensetzung muss zur Anwendung nur noch appliziert werden und kann somit direkt bei

erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen, die zwischen Raumtemperatur und 200 °C liegen, ausgehärtet werden.

5 Ebenso ist es jedoch möglich, das Epoxidharzsystem als Zweikomponentensystem zu formulieren, so dass zumindest das Epoxidharz und der Härter getrennt voneinander vorliegen. Unmittelbar vor Applikation des Epoxidharzsystems werden dann die einzelnen Komponenten des Epoxidharzsystems miteinander vermischt.

10 Erfindungsgemäß wird ebenso ein mit einem erfindungsgemäßen Epoxidharzsystem beschichtetes Bauteil bereitgestellt, wobei das Bauteil bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Befestigungselementen, Bolzen, Haltegriffen oder Verstärkungsblechen. Die zuvor genannten bevorzugten Bauteile sind jedoch lediglich beispielhafter Natur. Insbesondere für den Fall,
15 dass Epoxidharz und Härter derart aufeinander abgestimmt sind, dass das Epoxidharzsystem bei Temperatur fest und klebfrei ist, können die bereits vorbeschichteten Bauteile eigenständig vorgefertigt und vertrieben werden. Für eine Applikation ist dann lediglich ein Erwärmen der Komponenten bzw. des darauf befindlichen Epoxidharzsystems nötig, um das Epoxidharzsystem
20 auszuhärten, z.B. durch Aufschmelzen des Epoxidharzsystems mit anschließender chemischer Vernetzung.

Erfindungsgemäß wird weiter die Verwendung des zuvor beschriebenen Epoxidharzsystems als thermisch aushärtbarer Klebstoff angegeben. Der thermisch aushärtbare Klebstoff kann dabei, je nachdem welche Epoxidharze bzw.
25 Härter eingesetzt werden, derart ausgestaltet sein, dass eine Aushärtung zwischen Raumtemperatur und 200 °C, beispielsweise auch unter Aufschmelzen, erfolgt.

30 Die Verwendungszwecke des Epoxidharzsystems sind dabei z.B. die Verklebung von Bauteilen, insbesondere Befestigungselementen, Bolzen, Haltegriffen oder Verstärkungsblechen.

35 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Anzeige des Verlaufs und/oder des Endpunktes der Aushärungsreaktion eines erfindungsgemäßen Epoxidharzsystems, bei dem das Epoxidharzsystem bereitgestellt, auf

die zur Aushärtung benötigte Temperatur erwärmt und eine Farbänderung bestimmt wird, wobei die Farbänderung den Fortschritt und/oder das Ende der Aushärtung indiziert. Vor Aushärten kann das Epoxidharzsystem selbstverständlich auf miteinander zu verklebende Bauteile aufgetragen werden. Besonders bevorzugt dient die Farbreaktion dazu, festzustellen, ob der Klebstoff noch frisch oder bereits anreagiert ist (Kontrolle der Lagerstabilität oder Topfzeit)

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Farbstoffs, der beim Aushärten eines Epoxidharzsystems mit dem Epoxidharz unter Farbänderung reagiert, als Indikator des Verlaufs und/oder des Endpunktes der Aushärtung des Epoxidharzes.

Besonders bevorzugt können dabei alle zuvor beschriebenen Farbstoffe, insbesondere also die in den Patentansprüchen 2 bis 4 genannten Farbstoffe verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden beispielhaften Ausführungen näher beschrieben, ohne die Erfindung auf die dort dargestellten speziellen Parameter zu beschränken.

Beispiel 1

Es wurde ein Klebstoff (siehe Tabelle 1) hergestellt, welcher einen Farbstoff (Sudan IV) mit einer reaktiven OH-Gruppe enthält. Der frisch hergestellte Klebstoff hatte eine rote Färbung. Bei der Lagerung des Klebstoffes im Ofen (50°C) veränderte sich die Farbe von rot über lila nach blau. Die Veränderung des Farbtons steht in Zusammenhang mit dem Aushärtegrad des Klebstoffes. Ist der Klebstoff noch nicht ausgehärtet, zeigt er eine rote Färbung. Ist der Klebstoff bereits teilweise angehärtet (deutlich höhere Viskosität), wechselt die Farbe nach lila. Der vollständig ausgehärtete Klebstoff zeigt eine blauschwarze Färbung.

Tabelle 1Zusammensetzung eines Epoxidharzklebstoffes

Inhaltsstoff	Massenanteil
Bisphenol A basiertes Epoxidharz (Araldit GY 250)	53,47 %
Nitrilkautschuk-modifiziertes, Bisphenol-A-Diglycidylether basiertes Epoxidharz (Struktol Polydis 3614)	10,01 %
Oxidkeramik mit hohem Al ₂ O ₃ -Gehalt (Martoxid MDS-6)	30,02 %
Siliciumdioxid (Aerosil 200)	1,60 %
2-Methylimidazol basierter Härter (Dyhard MI-FF)	4,85 %
Sudan IV	0,05 %

Die Verfärbung zeigte sich auch mit verschiedenen anderen Imidazol-Härtern. Je größer die Aushärtegeschwindigkeit des Klebstoffes war, umso schneller konnte auch eine Farbveränderung festgestellt werden.

Die Farbveränderung konnte ebenso neben der Verwendung von Imidazolen als Härter sowie bei der Verwendung von Imidazol-Addukten als Härter nachgewiesen werden. Die Verfärbung trat bei allen Versuchen auf, jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt.

Bei der Verwendung eines Anhydrid-Härters (mit und ohne Imidazol-Beschleuniger) trat keine Farbveränderung bei einer Lagerung im Ofen bei 100 °C auf, wobei der Klebstoff aushärtete.

Bei der Mischung, in der alle Inhaltsstoffe aus Tabelle 1 mit Ausnahme des Epoxidharzes (Araldit GY 250) enthalten waren, trat keine Farbveränderung bei einer Lagerung im Ofen bei 100 °C auf.

Bei der Mischung, in der alle Inhaltsstoffe aus Tabelle 1 mit Ausnahme des 2-

Methylimidazols (Dyhard MI-FF) enthalten waren, trat keine Farbveränderung bei einer Lagerung im Ofen bei 100 °C auf.

Patentansprüche

5

1. Epoxidharzsystem, umfassend

10

- a) mindestens ein Epoxidharz,
- b) mindestens einen Härter oder Beschleuniger für das Epoxidharz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Imidazolderivaten, Aziridinderivaten, Triazinderivaten, Imidazolinderivaten, o-Tolylbiguanid, cyclischen Amidinen, substituierten Guanidinen, Dicyandiamid, aromatischen Aminen, bei Raumtemperatur festen Polyaminen und/oder Mischungen hieraus, wobei der mindestens eine Härter oder Beschleuniger für das Epoxidharz zu mindestens 0,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Epoxidharzsystem, enthalten ist, sowie

15

- c) mindestens einen Farbstoff, der beim Aushärten des Epoxidharzsystems unter Farbänderung reagiert.

2. Epoxidharzsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

20

- a) das mindestens eine Epoxidharz zu 20. bis 99 Gew.-%, bevorzugt zu 40 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 50 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Epoxidharzsystem, und/oder
- b) der mindestens eine Härter oder Beschleuniger für das Epoxidharz zu mindestens 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt zu 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Epoxidharzsystem,

25

enthalten ist.

3. Epoxidharzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff eine –OH-Funktionalität aufweisender nicht-ionischer Farbstoff ist.

30

4. Epoxidharzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Farbstoff ausgewählt

ist aus der Gruppe bestehend aus mindestens eine –OH-Funktionalität aufweisenden Azofarbstoffen, Triphenylmethanfarbstoffen, Antrachinonfarbstoffen, Xanthenfarbstoffen, Phthaleinfarbstoffen und/oder Mischungen hieraus.

- 5 5. Epoxidharzsystem nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 a) der mindestens eine Azofarbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Phenylazo-naphthalin-2-ol (Sudan[®] I), 1-(2,4-Dimethyl-phenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[®] II), 1-(4-Phenylazo-phenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[®] III), 1-(2-Methyl-4-*o*-tolylazo-phenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[®] IV), 1-[4-(3-Methylphenylazo)-3-methylphenylazo]naphthalin-2-ol (Sudan[®] Rot B), 1-(2-Methoxyphenylazo)-naphthalin-2-ol (Sudan[®] Rot G), 4-Phenylazoresorcinol (Sudan[®] Orange G), 4-[[4-(Phenylazo)-1-naphthalinyl]azo]phenol (Disperse Orange 13), 1-(*o*-Tolylazo)-2-naphthol (Orange OT), 1-(4-Nitrophenylazo)-2-naphthol (Pararot), 1-(4-Chlormercuriophenylazo)-2-naphthol (Mercury Orange), 1-[4-(*o*-Tolylazo)-2,5-xylylazo]-2-naphthol (Oil Red EGN), 1-(4-Methyl-2-nitrophenylazo)-2-naphthol (Toluidin Red), 3-Hydroxy-4-(2-hydroxyphenylazo)-2-naphthoyl-2,4-dimethylanilid (Magon) 1-([4-(Xylylazo)xylyl]azo)-2-naphthol (Oil Red O) und/oder Mischungen hieraus;
- 15 b) der mindestens eine Triphenylmethanfarbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 4-[Bis(4-hydroxyphenyl)methylen]-2,5-cyclohexadienon (Aurin), Phenolphthalein, Thymolphthalein und/oder Mischungen hieraus;
- 20 c) der mindestens eine Antrachinonfarbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Dihydroxyanthrachinon (Alizarin), 1,2,3-Trihydroxyanthrachinon (Alizarin R), 1,2,4-Trihydroxyanthrachinon (Purpurin), 1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon (Alizarinbordeaux, Chinalizarin) und/oder Mischungen hieraus,
- 25 d) sowie Mischungen und/oder Kombinationen der zuvor genannten Farbstoffe.
- 30

- 5 6. Epoxidharzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Farbstoff, bezogen auf die Gewichtssumme der Komponenten a) und b), von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,05 Gew.-% enthalten ist.
- 10 7. Epoxidharzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Imidazolderivate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2-Methylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Phenyl-4-methylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 1-Benzyl-2-phenylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-undecylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-undecylimidazolium-trimellitat, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazolium-trimellitat, 2,4-Diamino-6-[2'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazin, 2,4-Diamino-6-[2'-undecylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazin, 2,4-Diamino-6-[2'-ethyl-4'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-2,4-diamino-6-[2'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazin, 2-Phenylimidazol, 2-Phenyl-4,5-dihydroxymethylimidazol, 2-Phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazol, 2,3-Dihydro-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol, 1-Dodecyl-2-methyl-3-benzylimidazolium-chlorid, 2-Methylimidazolin, 2-Phenylimidazolin oder Addukte oder Mischungen dieser Verbindungen.
- 15 20 25 8. Epoxidharzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Epoxidharz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen bi-, tri- oder polyfunktionellen Epoxidharzen, wobei insbesondere
- 30 a) die aliphatischen Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkandiol diglycidylether, insbesondere Butan- und/oder Hexandiol diglycidylether; 1,2:4,5-Diepoxy-3,3-dimethylpentan (Dimethylpentandioxid), 2,2'-Bioxiran (Butadiendiepoxyd); Di-, Tri- oder Poly-ethylenglycoldiglycidylether; Di-, Tri- oder Poly-propylenglycoldiglycidylether; und/oder Mischungen hieraus,

- 5 b) die cycloaliphatischen Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3-Cyclohexenylmethyl-3-cyclohexylcarboxylatdiepoxid, 3,4-Epoxy cyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxycyclohexyl-methylester), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, 4-Vinyl-1-cyclohexendiepoxid (Vinylcyclohexandioxid), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat, Dicyclopentadiendioxid, 1,2-Epoxy-6-(2,3-epoxypropoxy)hexahydro-4,7-methanoindan und/oder Mischungen hieraus,
- 10 c) die aromatischen Epoxidharze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxidharzen, Bisphenol-F-Epoxidharzen, Phenol-Novolac-Epoxidharzen, Cresol-Novolac-Epoxidharzen, Biphenylepoxidharzen, Biphenolepoxidharzen, 4,4'-Biphenyl-Epoxidharzen, Divinylbenzoldioxid, 2-Glycidylphenylglycidylether,
- 15 Tetraglycidylmethyldianilin und/oder Mischungen hieraus, sowie
- d) Kombinationen aus den voranstehend genannten Epoxidharzen.
9. Mit einem Epoxidharzsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche beschichtetes Bauteil, wobei das Bauteil insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Befestigungselementen, Bolzen, Haltegriffen oder Verstärkungsblechen.
- 20 10. Verwendung eines Epoxidharzsystems nach einem der vorhergehenden Ansprüche als zwischen Raumtemperatur und 200 °C thermisch aushärtbarer Klebstoff.
- 25 11. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch zur Verklebung von Bauteilen, insbesondere Befestigungselementen, Bolzen, Haltegriffen oder Verstärkungsblechen.
- 30 12. Verfahren zur Anzeige des Verlaufs und/oder des Endpunktes der Aushärungsreaktion eines Epoxidharzsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das Epoxidharzsystem bereitgestellt, auf die zur Aushärtung benötigte Temperatur erwärmt und eine Farbänderung bestimmt wird, wobei die Farbänderung den Fortschritt und/oder das Ende der Aushärtung indiziert.

13. Verwendung eines Farbstoffs, der beim Aushärten eines Epoxidharzsystems mit dem Epoxidharz unter Farbänderung reagiert, als Indikator des Verlaufs und/oder des Endpunktes der Aushärtung des Epoxidharzes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G59/00 C08L63/00 C08G59/18
ADD.

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)
C08G C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/029810 A1 (MARKOVITZ MARK [US] ET AL) 9 February 2006 (2006-02-09) paragraph [0029]; example 3 -----	1-13
X	US 4 069 191 A (POST JOHN F) 17 January 1978 (1978-01-17) column 2, line 6; claims; examples -----	1-13
X	GB 960 276 A (SHELL INT RESEARCH) 10 June 1964 (1964-06-10) page 3, lines 64-66; example 7 -----	1-13
X	EP 2 210 927 A1 (WUHAN KEDA MARBLE PROTECTIVE M [CN]) 28 July 2010 (2010-07-28) paragraphs [0010], [0013], [0027]; claims 2,4 ----- -/-	1-13



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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2012

Date of mailing of the international search report

21/06/2012

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

Ellrich, Klaus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054255

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 425 824 A (MARWICK WILLIAM F [GB]) 20 June 1995 (1995-06-20) column 4, line 32; examples -----	1
X	WO 99/38902 A1 (ALPHA METALS [US]) 5 August 1999 (1999-08-05) examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/054255

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006029810	A1	09-02-2006	NONE
US 4069191	A	17-01-1978	NONE
GB 960276	A	10-06-1964	BE 614409 A 01-06-2012 CA 688008 A 02-06-1964 CH 386696 A 15-01-1965 DE 1150808 B 27-06-1963 GB 960276 A 10-06-1964 IT 650412 A 01-06-2012 NL 262511 A 01-06-2012
EP 2210927	A1	28-07-2010	AU 2008324608 A1 14-05-2009 CN 101157836 A 09-04-2008 EP 2210927 A1 28-07-2010 KR 20100095567 A 31-08-2010 NZ 584314 A 25-11-2011 US 2010204366 A1 12-08-2010 WO 2009059511 A1 14-05-2009
US 5425824	A	20-06-1995	NONE
WO 9938902	A1	05-08-1999	AU 2108399 A 16-08-1999 EP 1049734 A1 08-11-2000 JP 2002501955 A 22-01-2002 US 6017983 A 25-01-2000 WO 9938902 A1 05-08-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G59/00 C08L63/00 C08G59/18 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08L		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/029810 A1 (MARKOVITZ MARK [US] ET AL) 9. Februar 2006 (2006-02-09) Absatz [0029]; Beispiel 3 -----	1-13
X	US 4 069 191 A (POST JOHN F) 17. Januar 1978 (1978-01-17) Spalte 2, Zeile 6; Ansprüche; Beispiele -----	1-13
X	GB 960 276 A (SHELL INT RESEARCH) 10. Juni 1964 (1964-06-10) Seite 3, Zeilen 64-66; Beispiel 7 -----	1-13
X	EP 2 210 927 A1 (WUHAN KEDA MARBLE PROTECTIVE M [CN]) 28. Juli 2010 (2010-07-28) Absätze [0010], [0013], [0027]; Ansprüche 2,4 ----- -/-	1-13
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Juni 2012		21/06/2012
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 Ellrich, Klaus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 425 824 A (MARWICK WILLIAM F [GB]) 20. Juni 1995 (1995-06-20) Spalte 4, Zeile 32; Beispiele -----	1
X	WO 99/38902 A1 (ALPHA METALS [US]) 5. August 1999 (1999-08-05) Beispiele -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054255

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006029810	A1	09-02-2006	KEINE		
US 4069191	A	17-01-1978	KEINE		
GB 960276	A	10-06-1964	BE	614409 A	01-06-2012
			CA	688008 A	02-06-1964
			CH	386696 A	15-01-1965
			DE	1150808 B	27-06-1963
			GB	960276 A	10-06-1964
			IT	650412 A	01-06-2012
			NL	262511 A	01-06-2012
EP 2210927	A1	28-07-2010	AU	2008324608 A1	14-05-2009
			CN	101157836 A	09-04-2008
			EP	2210927 A1	28-07-2010
			KR	20100095567 A	31-08-2010
			NZ	584314 A	25-11-2011
			US	2010204366 A1	12-08-2010
			WO	2009059511 A1	14-05-2009
US 5425824	A	20-06-1995	KEINE		
WO 9938902	A1	05-08-1999	AU	2108399 A	16-08-1999
			EP	1049734 A1	08-11-2000
			JP	2002501955 A	22-01-2002
			US	6017983 A	25-01-2000
			WO	9938902 A1	05-08-1999