

(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
24. Februar 2011 (24.02.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/020714 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/00 (2006.01) **C09J 109/00** (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/061484

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. August 2010 (06.08.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 028 607.1
18. August 2009 (18.08.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Hen-
kelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOHLSTRUNG, Rai-
ner** [DE/DE]; Goethestraße 2/1, 68723 Plankstadt (DE).
RAPPMANN, Klaus [DE/DE]; Gehlingsstr. 3, 69469
Weinheim-Rittenweier (DE).

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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,
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: RUBBER COMPOSITION WITH HIGH ELASTICITY

(54) Bezeichnung : KAUSCHUK-ZUSAMMENSETZUNG MIT HOHER ELASTIZITÄT

(57) Abstract: The invention relates to a heat-curing, reactive composition based on natural and/or synthetic, olefinic, double-bond-containing polymers and vulcanizing agents which contain a) at least one liquid cis-1,4-polyisoprene with a weight-average molecular weight between 20000 and 70000, b) a vulcanization system, c) at least one polybutadiene which is liquid at 22 °C, wherein: a) the liquid cis-1,4-polyisoprene constitutes 9 to 15 wt.% of the total composition; b) the vulcanization system is selected from the group consisting of b1) sulfur and one or more vulcanization accelerator(s) (n), b2) peroxidic or disulfidic vulcanization systems, and b3) quinines, quinine dioximes, or dinitrosobenzene; and c) the polybutadiene which is liquid at 22 °C constitutes 16 to 29 wt.% of the total composition.

(57) Zusammenfassung: Heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Polymeren und Vulkanisationsmitteln, die a) mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 20000 und 70000, b) ein Vulkanisationssystem, c) mindestens ein bei 22 °C flüssiges Polybutadien, enthalten, wobei das flüssige cis-1,4-Polyisopren a) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 9 bis 15 Gew.-% hat, das Vulkanisationssystem b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: b1) Schwefel und einem oder mehreren Vulkanisationsbeschleuniger (n), b2) peroxidischen oder disulfidischen Vulkanisationssystemen, b3) Chinonen, Chinondioximen oder Dinitrosobenzol, und das bei 22 °C flüssige Polybutadien c) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 16 bis 29 Gew.-% hat.

WO 2011/020714 A1

Kautschuk-Zusammensetzung mit hoher Elastizität

Die Erfindung betrifft einkomponentige, hitzehärtbare Zusammensetzungen auf der Basis von flüssigen Kautschuken, die ein plastisolartiges Fließverhalten haben. Sie sind sowohl als Bördelnahtklebstoff als auch als Bördelnahtversiegelung im Automobilrohnbau geeignet, was Logistik und Applikationstechnik vereinfacht. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Fahrzeug, bei dem Bördelnähte mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nach deren Aushärtung verklebt und/oder versiegelt sind.

Die Verklebung beziehungsweise das Abdichten von Blechteilen im Fahrzeugbau, insbesondere bei Karosserien von Automobilen, wird häufig an Rohblechteilen vorgenommen. Die Aushärtung der hierbei eingesetzten Kleb-/Dichtstoffe erfolgt später in den Lacktrockenöfen. Vorher durchlaufen die verklebten beziehungsweise abgedichteten Teile Reinigungs-, Phosphatier- und Tauchgrundierungsstufen. Durch die in diesen Stufen verwendeten Behandlungsmittel können die Kleb- beziehungsweise Dichtmittel aus den Klebefugen gespült werden. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, sind verschiedene Vorgehensweisen bekannt geworden, z.B. eine thermisch/induktive Vorhärtung von niedrigviskosen, pastösen Kleb-/Dichtstoffen, die Verwendung von Klebstoffen in Form von Lösungsmittel-haltigen Zusammensetzungen oder Hotmelts, als zweikomponentige Produkte oder auch als Formteile, die in der Regel manuell appliziert werden und zum Zeitpunkt der Applikation eine Eigenklebrigkeit besitzen.

Niedrigviskose, pastöse Kleb- / Dichtstoffe lassen sich besonders einfach durch Spritz- beziehungsweise Sprühapplikationen oder Punktapplikationen oder auch Extrusionen einsetzen. Daher finden derartige Produkte insbesondere auf der Basis von Plastisolen auch im Rohbau sehr häufig Einsatz.

Unter Plastisolen werden allgemein Dispersionen von organischen Kunststoffen in Weichmachern verstanden, welche beim Erwärmen auf höhere Temperatur gelieren und beim Abkühlen aushärten. Die in der Praxis heute noch gebräuchlichen Plastisole enthalten ganz überwiegend feinpulvriges Polyvinylchlorid (PVC), welches in einem flüssigen Weichmacher dispergiert ist und eine Paste bildet. Derartige Polyvinylchloridplastisole finden für die verschiedensten Zwecke Anwendung. Sie werden u.a. als Dichtungsmassen, z.B. für Nahtabdichtungen bei Metallbehältern oder als Bördelnahtkleber in der Metallindustrie und als

Korrosionsschutzüberzüge für Metalle (beispielsweise als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge) eingesetzt. Es sind auch Plastisole auf der Basis von feinpulvrigen Methacrylatcopolymeren (PMMA) oder Styrolcopolymeren bekannt geworden. Derartige Plastisole, insbesondere auf Basis von PVC oder PMMA werden auch im Automobilrohbau in umfangreichem Masse eingesetzt, beispielsweise zur Unterfütterung von versteifenden Strukturen wie Motorhauben, Kofferraumdeckeln, Türen und Dachkonstruktionen sowie zur Bördelnahtverklebung und zur Versiegelung von Nähten aus anderweitigen Fügungsverfahren. Vorteilhaft bei der Verwendung von Plastisolen für diese Anwendungszwecke ist deren günstiges Fließverhalten, insbesondere bei Raumtemperatur. Um die Wäscherbeständigkeit in den diversen Reinigungs-, Phosphatier- und Tauchgrundierungsstufen bei der Fertigung der Automobilkarossen zu gewährleisten, werden diese Plastisol - Zusammensetzungen häufig in einem Vorgelierungsprozess soweit angeliert, dass ihre Viskosität hoch genug ist, um diese Wäscherbeständigkeit und eine Anfangsfestigkeit der Bauteile zu gewährleisten.

Der Begriff „Plastisol“ im Sinne der Erfindung bezieht sich ausschließlich auf das rheologische Verhalten und nicht auf die Zusammensetzung aus Polymerpulver(n) mit Weichmacher(n).

Als alternative Klebstoffe oder Dichtungs- und Versiegelungsmassen wurden in jüngerer Zeit verstärkt Zusammensetzungen auf der Basis von vulkanisierbaren Kautschukmischungen vorgeschlagen. Die EP-B-97394 beschreibt eine Klebstoffmischung auf der Basis eines flüssigen Polybutadienkautschuks, pulverförmigem Schwefel, organischen Beschleunigern und gegebenenfalls festem Kautschuk. Es ist bekannt, dass derartige, auf flüssigen Polybutadienen basierende Klebstoffe durch entsprechende Auswahl der Menge an Schwefel und Beschleunigern Festigkeitswerte erreichen können, die denen von flexibilisierten Epoxyklebstoffen gleichwertig sind. Während diese Formulierungen gute Härtungseigenschaften und gute Alterungsbeständigkeit haben und auch auf normalem geölten Stahlblech einigermaßen brauchbare Haftung zeigen, ist ihre Einsetzbarkeit für die diversen verzinkten Stahlbleche unbefriedigend. Außerdem ist die Bruchdehnung dieser hochfesten Kautschuk-klebstoffe sehr gering. Sie sind nicht spritzbar und müssen bei höherer Temperatur extrudiert werden.

Zur Verbesserung der Haftung schlägt die DE-C-3834818 vor, für den flüssigen Kautschuk OH-terminierte Polybutadiene einzusetzen. Gemäß EP-B-441244 können als funktionelles Kautschukpolymer neben hydroxyfunktionellen Homo- oder Copolymeren auch solche mit Thiol-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Epoxy-, Isocyanat-, Anhydrid- oder Acetoxy-Gruppen eingesetzt

werden, wobei jedoch die ausgehärtete Klebstoffmischung eine Bruchdehnung aufweist, die 15 % nicht übersteigt.

Die WO 96/23040 beschreibt einkomponentige, hitzehärtende Strukturklebstoffe auf der Basis von Flüssigkautschuken, die gegebenenfalls anteilig funktionelle Gruppen enthalten können, Festkautschuken, thermoplastischen Polymerpulvern und Schwefel sowie Vulkanisationsbeschleunigern. Diese eignen sich zum Verkleben von Metallteilen. Es können Zugscherfestigkeiten von über 15 MPa bei gleichzeitiger hoher Bruchdehnung von über 15 % erhalten werden. Diese Klebstoffe eignen sich insbesondere für den Einsatz im Rohbau in der Automobilindustrie.

Die Kautschuk-Zusammensetzungen des vorgenannten Standes der Technik eignen sich generell sehr gut für ihren Einsatz im Rohbau bei der Automobilfertigung. Sie weisen auch hervorragende Eigenschaften bezüglich der Wäscherbeständigkeit, ihrer Alterungsbeständigkeit und der geforderten technischen Eigenschaften auf. Ein wesentlicher Nachteil dieser Kautschukmassen ist jedoch ihre sehr hohe Viskosität, so dass diese in aller Regel nur warm verpumpbar appliziert werden können. Sie können nicht mit herkömmlichen Spritzverfahren, wie z.B. den Airless-Verfahren aufgetragen werden.

WO 2002/048255 offenbart heiß härtbare Kautschukzusammensetzungen, die diese Situation verbessern. Gegenstand dieses Dokuments ist eine heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und / oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden flüssigen Elastomeren und Vulkanisationsmitteln, wobei diese Zusammensetzungen mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem Molekulargewicht zwischen 20 000 und 70 000 sowie ein Vulkanisationssystem aus Schwefel, Beschleuniger und Chinonoximen enthalten. Zusätzlich kann diese Zusammensetzung mindestens ein weiteres flüssiges Polyen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Polybutadien, 1,4-Polybutadien, Polyisopren, Polybuten, Polyisobutylen, Copolymere des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und/oder Acrylnitril, Copolymere von Acrylsäureestern mit Dienen enthalten, wobei das Molekulargewicht des flüssigen Polyens im Bereich von 900 bis etwa 40000 liegt. Dabei kann (können) das oder die flüssige(n) Polyen(e) zusätzlich terminale und/oder statistisch verteilte Carboxylgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Mercaptogruppen oder Epoxygruppen als funktionelle Gruppen aufweisen.

Mit den in diesem Dokument offenbarten Zusammensetzungen wird jedoch im allgemeinen nicht die hohe Elastizität bei gleichzeitig hoher Festigkeit (insbesondere Zugscherfestigkeit)

erreicht, die für die gleichzeitige Verwendung als Bördelnahtklebstoff und als Bördelnahtversiegelung erforderlich ist.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, folgende Aufgabekombination zu lösen:

- Bereitstellung eines Versiegelungs- beziehungsweise Bördelnahtklebstoffs für den Automobilbau mit hoher Dehnung ($> 130\%$) bei gleichzeitig hoher Zugscherfestigkeit (> 4 MPa) mit hervorragender Alterungsbeständigkeit auf Basis von Kautschuk.
- Das gesuchte Produkt soll als Kombinationsprodukt für die Verklebung und Versiegelung von beispielsweise Anbauteilen im Automobilbau zur Anwendung im Rohbau beziehungsweise in der Lacklinie einsetzbar sein.
- Eine Vorhärtung des Produkts soll im Rohbauofen bei $120 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ für $8 - 30$ Minuten möglich sein.
- Schnelle Applikation des Produkts durch Spritzen, Sprühen oder Extrudieren.

Diese Aufgabenkombination wird erfindungsgemäß gelöst durch eine heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Polymeren und Vulkanisationsmitteln, die

a) mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 20000 und 70000 (beeinflusst insbesondere die

hohe Elastizität der Zusammensetzung positiv)

b) ein Vulkanisationssystem,

c) mindestens ein bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ flüssiges Polybutadien enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass

- das flüssige cis-1,4-Polyisopren a) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 9 bis 15 Gew.-% hat,
- das Vulkanisationssystem b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

b1) Schwefel und einem oder mehreren Vulkanisationsbeschleuniger(n),

b2) peroxidischen oder disulfidischen Vulkanisationssystemen

b3) Chinonen, Chinondioximen oder Dinitrosobenzol,

und

- das bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ flüssige Polybutadien c) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 16 bis 29 Gew.-% hat.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die erfinderische Aufgabenstellung gelöst werden kann durch Auswahl geeigneter Komponenten in bestimmten Mengenbereichen, die zumindest hinsichtlich der Komponente c) außerhalb der in WO 2002/048255 offenbarten Mengenbereiche liegen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard bestimmt werden. Die Angabe, dass eine Komponente bei 22 °C flüssig ist, bezieht sich auf Atmosphärendruck. Mengenangaben in Gew.-% beziehen sich stets auf die gesamte Zusammensetzung.

Bei dem bei 22 °C flüssigen Polybutadien c) liegen vorzugsweise 60 bis 90 % der Doppelbindungen als cis-1,4-Doppelbindungen vor. Sein gewichtsmittleres Molekulargewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 1500 bis 3000.

Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung zusätzlich als weitere Komponente d) 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22 °C flüssiges stereospezifisches Polybutadien mit einem vinyl-1,2-Anteil im Bereich von 40 bis 60 % und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000. Der Zusatz dieser Komponente erleichtert es, die angestrebte Kombination von Eigenschaften nach der Aushärtung der Zusammensetzung einzustellen, die diese sowohl als Bördelnahtversiegelung als auch als Bördelnahtklebstoff geeignet macht. Dieses Polymer trägt insbesondere zur notwendigen Festigkeit der Zusammensetzung bei.

Die Haftung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf metallischen Substraten wird verbessert, wenn diese als weitere Komponente e) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22 °C flüssiges Polybutadien mit Carboxyl- oder Carboxylanhydridgruppen und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000 enthält. Dies ist daher eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Falls erforderlich können zusätzlich weitere Klebrigmacher und/oder Haftvermittler zugesetzt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Kohlenwasserstoffharze, Phenolharze, Terpen-Phenolharze, Resorcinharze oder deren Derivate, modifizierte oder unmodifizierte Harzsäuren beziehungsweise -ester (Abietinsäurederivate), Polyamine, Polyaminoamide, Anhydride und Anhydrid-enthaltende Copolymere. Auch der Zusatz von Polyepoxyharzen in geringen Mengen kann bei manchen Substraten die Haftung verbessern. Falls Klebrigmacher beziehungsweise Haftvermittler eingesetzt werden, hängt deren Art und Menge von der Polymerzusammensetzung sowie dem Substrat, auf welches die Zusammensetzung appliziert

wird, ab. Typische klebrigmachende Harze (Tackifier) wie z.B. Terpenphenolharze oder Harzsäurederivate werden in Konzentrationen zwischen 5 und 20 Gew.% verwendet, typische Haftvermittler wie Polyamine, Polyaminoamide oder Phenolharze oder Resorcinderivate werden im Bereich zwischen 0,1 und 10 Gew.% verwendet.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch fein verteilte thermoplastische Polymerpulver enthalten. Beispiele für geeignete thermoplastische Polymere sind Polypropylen, Polyethylen, thermoplastische Polyurethane, Methacrylatcopolymere, Styrolcopolymere, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetal sowie insbesondere Polyvinylacetat und dessen Copolymere wie beispielsweise Ethylenvinylacetatcopolymere. Obwohl die Teilchengröße beziehungsweise Teilchengrößenverteilung der Polymerpulver nicht besonders kritisch zu sein scheint, sollte die mittlere Teilchengröße unter 1 mm, vorzugsweise unter 350 µm liegen. Die Menge des ggf. zugesetzten thermoplastischen Polymerpulvers liegt zwischen 0 und 20 Gew.%, bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.%.

Die Vernetzungs- beziehungsweise Härtungsreaktion der Kautschukzusammensetzung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Abdichtfunktion und die Klebstoffwirkung. Daher muss das Vulkanisationssystem besonders sorgfältig ausgewählt und abgestimmt werden. Für das Vulkanisationssystem eignen sich eine Vielzahl von Vulkanisationsmitteln in Kombination mit elementarem Schwefel, aber auch Vulkanisationssysteme ohne freien Schwefel. Zu letzteren zählen die Vulkanisationssysteme auf der Basis von Disulfiden, beispielsweise Thiuramdisulfiden, organischen Peroxiden, polyfunktionellen Aminen, Chinonen, Chinondioximen wie beispielsweise p-Benzochinondioxim, p-Nitrosobenzol und Dinitrosobenzol oder auch die Vernetzung mit (blockierten) Diisocyanaten.

Ganz besonders bevorzugt sind jedoch Vulkanisationssysteme auf der Basis von elementarem Schwefel, Zinkoxid und organischen Vulkanisationsbeschleunigern einschließlich organischen Zinkverbindungen. Der pulverförmige Schwefel wird dabei vorzugsweise in Mengen von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mengen zwischen 6 und 8 Gew.-% eingesetzt. Als organische Beschleuniger eignen sich Dithiocarbamate (in Form ihrer Ammonium- beziehungsweise Metallsalze), Xanthogenate, Thiuram-Verbindungen (Monosulfide und Disulfide), Thiazolverbindungen, Aldehyd/Aminbeschleuniger (z.B. Hexamethylentetramin) sowie Guanidinbeschleuniger. Ganz besonders bevorzugt wird Dibenzothiazyldisulfid (MBTS), 2-Mercaptobenzthiazol (MBT), dessen Zinksalz (ZMBT) oder Diphenylguanidin sowie Zink-dibenzylthiocarbamat (ZBEC). Erfindungsgemäß werden besonders vorteilhafte Vulkanisationseigenschaften sowie Endeigenschaften der

ausgehärteten Kautschuk-Zusammensetzungen erzielt, wenn ein kombiniertes Vulkanisationssystem aus elementarem Schwefel und als Beschleuniger wirkenden Zinkverbindungen wie beispielsweise Zinksalze von Fettsäuren, Zinkdithiocarbamate, basische Zinkcarbonate sowie insbesondere feinteiliges Zinkoxid gewählt wird. Besonders bevorzugt ist ein Beschleunigersystem aus Zinkoxid, ZBEC und ZMBT. Der Gesamtgehalt an Zinkoxid und den genannten organischen Verbindungen, insbesondere organischen Zinkverbindungen, liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,25 und 20 Gew.-%. Dabei wird Zinkoxid vorzugsweise in Mengen von 3 bis 7 Gew.-%, insbesondere von 3,5 bis 6 Gew.-%, ZBEC in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, und ZMBT in Mengen von 0,2 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,3 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise Füllstoffe. Die Füllstoffe können aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt werden. Insbesondere sind hier zu nennen Kreiden, natürliche oder gemahlene Calciumcarbonate, Calcium-Magnesiumcarbonate, Silikate, Talkum, Schwerspat sowie Ruß oder Graphit. Es kann ggf. zweckmäßig sein, dass zumindest ein Teil der Füllstoffe oberflächenvorbehandelt ist. Insbesondere hat sich bei den verschiedenen Calciumcarbonaten beziehungsweise Kreiden eine Beschichtung mit Stearinsäure zur Verminderung der eingetragenen Feuchtigkeit und zur Verminderung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der ausgehärteten Zusammensetzung als zweckmäßig erwiesen. Bevorzugterweise enthält die Zusammensetzung 25 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, Erdalkalimetallcarbonat, vorzugsweise Calciumcarbonat (insbesondere in Form von Kreide), das teilweise mit Fettsäure überzogen sein kann.

Erwünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur weiteren Verringerung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit noch bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, an Calciumoxid enthalten.

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise Zinkoxid, wobei Mengen von insgesamt bis zu 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% Zinkoxid, besonders bevorzugt sind.

Eine Kombination von Calciumoxid und Zinkoxid als erfindungsgemäßen Bestandteilen der Zusammensetzungen ist ebenfalls bevorzugt.

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, insgesamt bis zu 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, Ruß und/oder Graphit.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Zusammensetzungen, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung bis zu 5 Gew.-% Silica, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Silica. In Rahmen dieser Ausführungsform hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn feinteiliges Silica, vorzugsweise mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 100nm verwendet wird.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Kombination aus Calciumoxid, Calciumcarbonat und Graphit enthalten. Besonders vorteilhafter Weise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Kombination aus Calciumoxid, Zinkoxid, Calciumcarbonat und Graphit. Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Calciumoxid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Silica und Graphit enthalten.

Um die erwünschte Klebefestigkeit zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, bei 22 °C flüssige organische Verbindungen (wie beispielsweise Extenderöle, Weißöl oder Weichmacher) enthält, die bei der Härtingsreaktion nicht chemisch in das entstehende Polymernetzwerk eingebunden werden. Besonders bevorzugt sind nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine solcher Verbindungen enthalten.

Gegen den thermischen, thermooxidativen oder Ozon - Abbau der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können konventionelle Stabilisatoren oder Alterungsschutzmittel, wie z.B. sterisch gehinderte Phenole oder Aminderivate eingesetzt werden, typische Mengenbereiche für diese Stabilisatoren sind 0,1 bis 5 Gew.-%.

Gegenüber bekannten Kleb- und Dichtstoffen und Versiegelungsmitteln auf Kautschukbasis zeichnen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch die Abwesenheit von Festkautschuk aus. (Festkautschuke haben bekanntlich Molekulargewichte oberhalb 100 000.) Dies beeinflusst das rheologische Verhalten und die mechanischen Eigenschaften nach dem Abbinden positiv. Weiterhin erleichtert die Abwesenheit von Festkautschuk die Produktion, da

kein Kneiter als Mischoprgan zur Miastifizierung verwendet werden muss. Einfache Dispergatoren, Pflanzen- oder Balkenmischer sind ausreichend.

Das Wesen der Erfindung liegt darin, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gleichzeitig sowohl als Bördelnahtversiegelung als auch als Bördelnahtklebstoff geeignet sind. Daher liegt ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung in der Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Bördelnahtversiegelung, insbesondere im Fahrzeugbau, und ein weiterer Aspekt in der Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Bördelnahtklebstoff, insbesondere im Fahrzeugbau. Insbesondere wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung gleichzeitig sowohl als Bördelnahtversiegelung als auch als Bördelnahtklebstoff eingesetzt. Daher liegt ein weiterer Aspekt der Erfindung in einem Fahrzeug, bei dem Bördelnähte mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung nach deren Aushärtung verklebt und/oder versiegelt sind, insbesondere sowohl verklebt als auch versiegelt sind.

Gegenüber dem Stand der Technik, d.h. kautschukbasierten Produkten mit plastisolartigem Fließverhalten, weisen die oben beschriebenen kautschukbasierten Produkte eine sehr hohe Elastizität ($> 130\%$) bei gleichzeitig hoher Festigkeit (Zugscherfestigkeit $> 4\text{ MPa}$) auf. Zusätzlich ist die gute Alterungsbeständigkeit ein großer Vorteil gegenüber PVC und / oder PMMA Plastisolen.

Mit den o. g. hohen Elastizitäten und Festigkeiten können qualitativ bessere, d.h. stabilere und alterungsbeständigere Anbauteile wie beispielsweise Türen, Front- und Heckklappen erhalten werden: Die höhere Elastizität bei der Anwendung des Produkts als Bördelnahtversiegelung führt zu einer verbesserten Alterungs- und Dauerbeständigkeit der Bauteile im Betrieb. Die höhere Festigkeit (Zugscherfestigkeit beziehungsweise Winkelschälfestigkeit) bei der Anwendung des Produkts als Bördelnahtklebstoff trägt wesentlich zur Stabilität der Bauteile bei.

Weiterhin führt die vorliegende Erfindung zu folgenden Vorteilen:

- Reduktion von Logistik bei Anwendung der o. g. Produkte als Kombiprodukt (kosmetische Versiegelung / Bördelnahtklebstoff und damit Kosteneinsparung für den Anwender. (Einsparung von Investitionskosten beispielsweise für Roboterapplikation, da mit einem einzigen Roboter Versiegelung und Bördelnahtklebstoff appliziert werden kann.)

- Vorhärbarkeit der Produkte für anschließende Handhabung der Bauteile bei niedrigen Temperaturen.

- Durch die kombinierte Anwendung der o. g. Zusammensetzung als Bördelnahtklebstoff und Bördelnahtversiegelung am gleichen Bauteil ergibt sich der Vorteil, dass es keinerlei Unverträglichkeiten zwischen beiden Anwendungen gibt und die Bördelnaht dadurch vollständig gefüllt beziehungsweise überfüllt werden kann. Dies geht einher mit einer deutlichen Qualitätssteigerung und einer Erhöhung der Anzahl der „first run rate“.

Ausführungsbeispiele

Die in den Beispielen verwendeten Mengenangaben verstehen sich – sofern nicht anderes vermerkt ist – in Gewichtsprozent.

Die Rohstoffe gemäß nachstehender Tabelle I wurden miteinander vermischt und die anwendungstechnischen und klebetechnischen Eigenschaften nach Aushärtung gemäß Tabelle II beziehungsweise III bestimmt.

Die Rezepturen V1 und V2 stellen Vergleichsbeispiele für eine Bördelnahtversiegelung beziehungsweise einen Bördelnahtklebstoff dar. Insbesondere wird die gegenüber den Vergleichsbeispielen hohe Reißdehnung bei gleichzeitig hoher Reißfestigkeit und Zugscherfestigkeit der erfindungsgemäßen Rezepturen E1 bis E8 deutlich, welche die ausgehärtete Masse sowohl als Bördelnahtklebstoff als auch als Bördelnahtversiegelung geeignet machen.

Abbildung 1 zeigt den für die Messung der Reißprüfung verwendeten Prüfkörper (Maße in mm).

Meßaufbau Zugscherfestigkeitsprüfung:

Mit dem resultierenden Klebstoff wurden zwei 100x25x0,8 mm Stahlproben (Galvannealed) mit einer Überlappungsfläche von 25x25 mm und einer Schichtdicke von 1,0 mm (Abstandshalter: Glaskugeln) benetzt und verklebt. Anschließend wurden die Proben für 20 Minuten bei 170°C ausgehärtet. Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde die Zugscherfestigkeit des Klebstoffs gemäß DIN EN 1465 mit einer Geschwindigkeit von 50mm/min getestet.

Meßaufbau T-Peel-Prüfung:

Mit dem resultierenden Klebstoff wurden zwei 200x25x0,8 mm Stahlproben (Galvannealed) mit einer Überlappungsfläche von 25x100 mm und einer Schichtdicke von 0,15 mm (Abstandshalter: Glaskugeln) benetzt und verklebt. Anschließend wurden die Proben für 20 Minuten bei 170°C ausgehärtet.

Nach 24 h wurde die Schälfestigkeit (T-Peel) des Klebstoffs gemäß DIN EN ISO 11339 mit einer Geschwindigkeit von 200mm/min getestet.

Tabelle I

[illegible]

Tabelle II

Eigenschaften vor der Aushärtung	V1	V2	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Viskosität η_{∞} nach Bingham bei 35 °C (Scherrate 0,01 - 10 1/s, Platte/Platte-Rotation 20 mm, Plattenabstand 0,2 mm, 60 s Vortemperierung, 30 Punkte) [Pa]	36,7	34,9	31,4	30,6	36,5	32,5	82,3	114,3	196	94,0
Fließgrenze bei 35 °C [Pa]	65,3	89,5	35,8	31,4	57,3	62,1	110,9	289,0	480	619,0

Tabelle III

mechanische Eigenschaften nach Härtung bei 20 min bei 170 °C	V1	V2	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Reißdehnung, Dicke 2 mm, 50 mm/min [%]	127	62	138	176	182	131	131	162	159	151
Reißfestigkeit [MPa]	0,61	2,5	4,8	4,9	5,0	4,7	5,4	5,1	4,9	5,2
Zugscherfestigkeit (25x25x1 mm), galvanized, Metallstärke 0,8 mm, 50 mm/min [MPa]	0,6	4,75	4,50	4,30	4,90	4,00	4,80	5,40	4,1	4,40
T-Peel., 100 x 25 mm, galvanized, Schichtdicke 0,15 mm, Metallstärke 0,8 mm, 200 mm/min [N/mm]	-	2,8	4,8	4,9	5,2	3,9	4,7	5,7	4,5	3,9

Patentansprüche

1. Heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Polymeren und Vulkanisationsmitteln, die
 - a) mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 20000 und 70000
 - b) ein Vulkanisationssystem
 - c) mindestens ein bei 22 °C flüssiges Polybutadien, enthält,dadurch gekennzeichnet, dass
 - das flüssige cis-1,4-Polyisopren a) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 9 bis 15 Gew.-% hat,
 - das Vulkanisationssystem b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
 - b1) Schwefel und einem oder mehreren Vulkanisationsbeschleuniger(n),
 - b2) peroxidischen oder disulfidischen Vulkanisationssystemen
 - b3) Chinonen, Chinondioximen oder Dinitrosobenzol,und
 - das bei 22 °C flüssige Polybutadien c) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 16 bis 29 Gew.-% hat.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem bei 22 °C flüssigen Polybutadien c) 60 bis 90 % der Doppelbindungen als cis-1,4-Doppelbindungen vorliegen.
3. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bei 22 °C flüssige Polybutadien c) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000 aufweist.
4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente
 - d) 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22 °C flüssiges stereospezifisches Polybutadien mit einem vinyl-1,2-Anteil im Bereich von 40 bis 60 % und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500

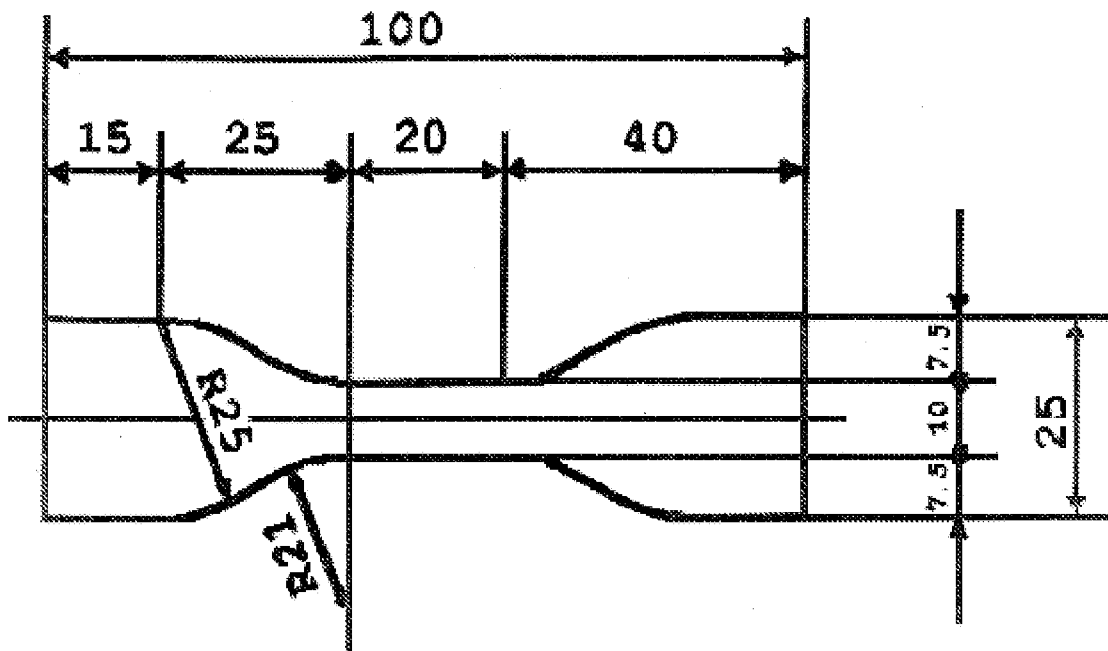
bis 3000 enthält.

5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente
 - e) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22 °C flüssiges Polybutadien mit Carboxyl- oder Carboxylanhydridgruppen und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000 enthält.
6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vulkanisationssystem b), bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,
 - 4 bis 10 Gew.-% Schwefel und
 - 0,25 bis 20 Gew.-% Vulkanisationsbeschleuniger, vorzugsweise ausgewählt aus Zinkoxid und schwefelhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere organischen Zinkverbindungen,enthält.
7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,
 - f) 25 bis 55 Gew.-% Erdalkalimetallcarbonat, vorzugsweise Calciumcarbonat,enthält, das teilweise mit Fettsäure überzogen sein kann.
8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,
 - g) bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% Calciumoxidenthält.
9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,
 - h) insgesamt bis zu 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, Ruß und/oder Graphitenthält.
10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, bei 22 °C flüssige organische Verbindungen enthält, die bei der

Härtungsreaktion nicht chemisch in das entstehende Polymernetzwerk eingebunden werden.

11. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei ist von Festkautschuken.
12. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Bördelnahrtversiegelung, insbesondere im Fahrzeugbau.
13. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Bördelnahrtklebstoff, insbesondere im Fahrzeugbau.
14. Fahrzeug, bei dem Bördelnähte mit einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 nach deren Aushärtung verklebt und/oder versiegelt sind.

Abbildung 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/061484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/00 C08L9/00 C09J109/00
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)

C08K C08L C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/48255 A2 (HENKEL TEROSON GMBH [DE]; SAUER RALF [DE]; ZAHN THOMAS [DE]; BORN PETE) 20 June 2002 (2002-06-20) cited in the application example 8	1-14
Y	WO 02/47901 A1 (HENKEL TEROSON GMBH [DE]; SAUER RALF [DE]; BORN PETER [DE]; BUTT ANGEL) 20 June 2002 (2002-06-20) page 12	1-14
A	DE 10 2006 014190 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 27 September 2007 (2007-09-27) paragraph [0046]	1-14
A	DE 10 2007 029644 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 8 January 2009 (2009-01-08) the whole document	1-14
-/--		

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 2010

Date of mailing of the international search report

01/09/2010

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

Scheunemann, Sven

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/061484

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2006 016577 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 11 October 2007 (2007-10-11) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/061484

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0248255	A2	20-06-2002	AT 389688 T 15-04-2008
		AU 3575702 A 24-06-2002	
		CA 2431963 A1 20-06-2002	
		DE 10062860 A1 27-06-2002	
		EP 1343839 A2 17-09-2003	
		ES 2300373 T3 16-06-2008	
		JP 3947468 B2 18-07-2007	
		JP 2004525999 T 26-08-2004	
		US 2004052951 A1 18-03-2004	
WO 0247901	A1	20-06-2002	AU 3167302 A 24-06-2002
		DE 10062859 A1 27-06-2002	
		EP 1343630 A1 17-09-2003	
		US 2004076841 A1 22-04-2004	
DE 102006014190	A1	27-09-2007	CN 101421369 A 29-04-2009
		EP 1999223 A1 10-12-2008	
		WO 2007110119 A1 04-10-2007	
		JP 2009531480 T 03-09-2009	
		KR 20080113375 A 30-12-2008	
		US 2009062411 A1 05-03-2009	
DE 102007029644	A1	08-01-2009	WO 2009000735 A1 31-12-2008
DE 102006016577	A1	11-10-2007	AT 449817 T 15-12-2009
		CN 101410448 A 15-04-2009	
		EP 2001952 A1 17-12-2008	
		WO 2007118529 A1 25-10-2007	
		ES 2335546 T3 29-03-2010	
		JP 2009532537 T 10-09-2009	
		KR 20090006081 A 14-01-2009	
		US 2009036595 A1 05-02-2009	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/061484

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08K5/00 C08L9/00 C09J109/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08K C08L C09J

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/48255 A2 (HENKEL TEROSON GMBH [DE]; SAUER RALF [DE]; ZAHN THOMAS [DE]; BORN PETE) 20. Juni 2002 (2002-06-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 8	1-14
Y	WO 02/47901 A1 (HENKEL TEROSON GMBH [DE]; SAUER RALF [DE]; BORN PETER [DE]; BUTT ANGEL) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Seite 12	1-14
A	DE 10 2006 014190 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 27. September 2007 (2007-09-27) Absatz [0046]	1-14
A	DE 10 2007 029644 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 8. Januar 2009 (2009-01-08) das ganze Dokument	1-14
	----- -/-	

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2010

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

Scheunemann, Sven

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/061484

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 10 2006 016577 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 11. Oktober 2007 (2007-10-11) das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/061484

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0248255 A2	20-06-2002	AT 389688 T	15-04-2008
		AU 3575702 A	24-06-2002
		CA 2431963 A1	20-06-2002
		DE 10062860 A1	27-06-2002
		EP 1343839 A2	17-09-2003
		ES 2300373 T3	16-06-2008
		JP 3947468 B2	18-07-2007
		JP 2004525999 T	26-08-2004
		US 2004052951 A1	18-03-2004
WO 0247901 A1	20-06-2002	AU 3167302 A	24-06-2002
		DE 10062859 A1	27-06-2002
		EP 1343630 A1	17-09-2003
		US 2004076841 A1	22-04-2004
DE 102006014190 A1	27-09-2007	CN 101421369 A	29-04-2009
		EP 1999223 A1	10-12-2008
		WO 2007110119 A1	04-10-2007
		JP 2009531480 T	03-09-2009
		KR 20080113375 A	30-12-2008
		US 2009062411 A1	05-03-2009
DE 102007029644 A1	08-01-2009	WO 2009000735 A1	31-12-2008
DE 102006016577 A1	11-10-2007	AT 449817 T	15-12-2009
		CN 101410448 A	15-04-2009
		EP 2001952 A1	17-12-2008
		WO 2007118529 A1	25-10-2007
		ES 2335546 T3	29-03-2010
		JP 2009532537 T	10-09-2009
		KR 20090006081 A	14-01-2009
		US 2009036595 A1	05-02-2009