

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09K 3/10, C09J 23/08, C08L 23/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/03946</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. Januar 1999 (28.01.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04209 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 7. Juli 1998 (07.07.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 30 425.7                      16. Juli 1997 (16.07.97)                      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BORN, Peter [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 39, D-69207 Sandhausen (DE). HÖLLRIEGEL, Klaus [DE/DE]; Kappellenweg 4, D-69257 Wiesenbach (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> MATHES, Nikolaus; Henkel KGaA, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title: HOT-SETTING WASH-FAST SEALANT FOR SHELL STRUCTURES</b>		
<b>(54) Bezeichnung: HEISSHÄRTENDE WÄSCHEFESTE ROHBAU-VERSIEGELUNG</b>		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention relates to hot-pumpable, hot-setting compounds with a base of solid ethylene-vinyl acetate copolymers, liquid reactive plasticisers with olefinically unsaturated double bonds and at least one peroxidic curing agent. The inventive compounds are particularly suitable for use as sealants for fine and coarse seams in vehicle construction. If an expanding agent is added to the inventive compounds, they can be used as underfeeding adhesives. The inventive sealants are preferably used for shell structures in automobile construction.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Warmpumpbare, heißhärtende Zusammensetzungen auf der Basis von festen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren sowie flüssigen reaktiven Weichmachern mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen und mindestens einem peroxidischen Vernetzungsmittel eignen sich als Versiegelungsmittel von Fein- und Grobnähten im Fahrzeugbau. Bei Zusatz von Treibmitteln zu diesen Zusammensetzungen lassen sich diese als Unterfütterungsklebstoffe einsetzen. Die bevorzugten Einsatzgebiete sind im Rohbau bei der Fertigung von Automobilen.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Heißhärtende wäschefeste Rohbau-Versiegelung**

Die Erfindung betrifft wärmpumpbare, heißhärtende Massen auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA), deren Verwendung als Versiegelungsmassen oder Unterfütterungsklebstoff sowie ein Verfahren zum Versiegeln von Nähten im Fahrzeugbau und ein Verfahren zur Unterfütterung von Sandwich-Bauteilen im Fahrzeugbau.

Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau insbesondere im Automobilbau, werden die metallischen Komponenten im sogenannten Rohbau zum großen Teil noch mechanisch gefügt und befestigt. Zu den klassischen Befestigungsmethoden gehören Nieten, Schrauben oder Schweißen, insbesondere Punktschweißen sowie Verbördelungsverfahren. Die Nähte zwischen den so gefügten Bauteilen müssen dabei gegen eindringendes Wasser, Staub und dergleichen abgedichtet werden. Gängige Versiegelungsmassen zum Abdichten dieser Nähte sind entweder auf der Basis von Plasticsolen oder auf der Basis von Kautschuk-Zusammensetzungen. Aus fertigungstechnischen Gründen werden diese Versiegelungen in der Automobilfertigung zunehmend im Rohbau vorgenommen, d.h. diese Versiegelungsmassen werden im allgemeinen auf die ungereinigte Metalloberfläche appliziert. Die Oberflächen sind häufig mit den verschiedensten Korrosionsschutz- bzw. Ziehölen beschichtet, so daß die dort eingesetzten Versiegelungsmittel durch diese Öle nicht in ihrer Funktion beeinträchtigt werden dürfen. Die Aushärtung der Versiegelungsmittel erfolgt später in den Lacktrockenöfen. Vorher durchlaufen die gefügten und abgedichteten Teile Reinigungs-, Phosphatier- und Tauchgrundierstufen. Durch die in diesen Stufen verwendeten Behandlungsmittel können die Dichtmittel aus den Fugen gespült werden. Aus diesem Grunde müssen alle im Fahrzeugrohbau eingesetzten Dichtstoffe oder Versiegelungsmassen oder Klebstoffe eine sogenannte Wäscherfestigkeit besitzen. Um

diesen Anforderungen gerecht zu werden, sind verschiedene Vorgehensweisen bekannt geworden, z.B. eine thermisch/induktive Vorhärtung oder Vorgelierung von niedrigviskosen, pastösen Kleb-/Dichtstoffen oder Versiegelungsmitteln auf Basis von Plastisolen. Diese Plastisole können dabei PVC-Plastisole sein, wie sie beispielsweise in der DE-A-1769325 oder der DE-A-2200022 beschrieben sind, es sind jedoch auch (Meth)acrylat-Plastisole zu verwenden, wie sie beispielsweise in der DE-A-2454235 oder der DE-A-3523480 genannt sind. Weitehin seien in diesem Zusammenhang die Plastisole auf Basis von Styrolcopolymeren erwähnt, die in der DE-A-4034725 bzw. der DE-A-4315191 offenbart sind. Zur Erzielung der bei der Verwendung von Plastisolen notwendigen Vorhärtung oder Vorgelierung sind separate Anlagenteile notwendig, in der Regel sind dies spezielle Induktionsheizgeräte oder Heißluft- oder IR-Strahler. Neben den zusätzlichen Investitionskosten hat diese Vorgehensweise einen weiteren Nachteil: Die Vorgelierung muß wegen der kurzen Fertigungstaktzeiten durch eine kurzfristige sehr hohe Temperaturbeaufschlagung erfolgen, so daß die Metallteile kurzfristig sehr hohe Oberflächentemperaturen erhalten. Dies kann zu einer Ölvercrackung der auf den Metalloberflächen befindlichen Korrosionsschutz- bzw. Tiefzieh-Fetten und Ölen führen.

Weiterhin sind Dicht- und Versiegelungsmittel auf der Basis von Kautschuken bekannt, die warm appliziert werden. Nach dem Abkühlen auf Umgebungstemperatur besitzen diese Mittel eine so hohe Eigenviskosität, so daß sie wenige Minuten nach dem Auftrag wäscherbeständig sind. Warm applizierbare Kautschuk-Zusammensetzungen werden sehr viel im Rohbau in der Automobilfertigung als Klebstoffe, Dichtstoffe und Versiegelungsmittel eingesetzt. Dabei enthalten diese Zusammensetzungen Kautschuke, insbesondere vulkanisierbare Kautschuke auf der Basis von 1,4-Polybutadienen und/oder 1,4-Polyisoprenen. Diese Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise flüssige Polydiene niedrigen Molekulargewichts, Schwefel und ggf. Beschleuniger für die Schwefelvulkanisation. Zusätzlich können diese Zusammensetzungen hochmolekularen, sogenannten Festkautschuk enthalten, wobei sowohl die flüssigen Polydiene also auch der Festkautschuk funktionelle Gruppen wie z.B. Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Anhydridgruppen oder Epoxygruppen enthalten können. Die Verwendung dieser Kautschuk-Zusammensetzungen als Kleb-/Dichtstoffe sind Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen, beispielhaft erwähnt seien hier die EP-A-97394, EP-A-309903, EP-

A-309904, DE-A-3834818, DE-A-4120502, DE-A-4122849 und EP-A-356715. Diese Kautschukzusammensetzungen besitzen jedoch vor der Aushärtung in den Lacktrockenöfen eine klebrige Oberfläche und sind durch mechanischen Druck sehr leicht deformierbar. Dies ist insbesondere bei deren Verwendung bei Anbauteilen wie z.B. Türen, Motorhauben oder Kofferraumdeckeln ein entscheidender Nachteil, da diese im Fertigungsprozeß häufig gestapelt und zwischengelagert werden müssen. Die klebrige Oberfläche bindet dabei sehr viel Staub und Schmutz, die leichte mechanische Deformierbarkeit führt insbesondere bei Nähten im Sichtbereich häufig zu Druckstellen von der Handhabung, so daß das optische Erscheinungsbild der abgedichteten Fuge nachteilig beeinflusst wird.

Einen Teil der oben geschilderten Probleme hat man dadurch versucht zu lösen, daß zweikomponentige Kautschuksysteme angewendet werden, so beschreibt die EP-A-181441 ein zweikomponentiges System bestehend aus einem hydroxyfunktionellen 1,3-Polybutadien und einer zweiten Komponente, die aus einem Polymer basierend auf 1,3-Butadien besteht und laterale Succinanhydridgruppen enthält. Die EP-A-356715 beschreibt ein zweikomponentiges System bestehend aus einem Polymer A, das mindestens 2 Hydroxylgruppen per Makromolekül enthält und einer zweiten Komponente, die verträglich ist mit Komponente A und die im Mittel mindestens 2 Carboxylgruppen oder Carbonsäureanhydridgruppen per Molekül enthält. Durch geeignete Katalysatoren können diese zweikomponentigen Materialien bei Raumtemperatur bereits über die Veresterungsreaktion eine gewisse Festigkeit erreichen. Die Endfestigkeit wird durch ein zusätzlich eingebautes Schwefelvulkanisationssystem bei der Vulkanisation in den Lacktrockenöfen erzielt. Eine ausreichende Druck- und Griffestigkeit wird bei diesen zweikomponentigen Systemen jedoch erst etwa 30 Minuten nach Auftrag des Materials erreicht. Dies bedeutet, daß die entsprechenden Bauteile erst etwa 30 Minuten nach Materialauftrag weiter bearbeitet werden können. Außerdem benötigen zweikomponentige Systeme, insbesondere derartig hochviskose Systeme, aufwendige Dosier- und Mischapparaturen um eine einigermaßen verlässliche Prozeßsicherheit gewährleisten zu können.

Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen gemäß herkömmlichen Stand der Technik würden zwar durch ihren raschen Festigkeitsaufbau nach Abkühlung eine rasche Druck- und Grifffestigkeit einer derartigen Versiegelung ermöglichen, diese Schmelzklebstoffe haben jedoch zwei entscheidende Nachteile:

- sie benötigen sehr hohe Auftragstemperaturen
- wegen ihres thermoplastischen Charakters erweichen und fließen sie bei den Temperaturen der Lacktrockenöfen, so daß sie aus dem Nahtbereich herausfließen würden.

Es bestand also die Aufgabe, wärmpumpbare, in der Hitze härtende Zusammensetzungen bereitzustellen, die im Automobilbau in der Rohbauphase direkt auf die ungereinigten Blechoberfläche aufgetragen werden können und die bei der Verwendung als Versiegelungsmittel bereits sehr kurze Zeit nach dem Materialauftrag ausreichende Druck- und Grifffestigkeit besitzen, so daß die entsprechenden Bauteile sofort weiter bearbeitet werden können. Außerdem sollen diese Versiegelungsmittel eine klebfreie Oberfläche besitzen, damit sich auf diesen kein Staub oder Schmutz festsetzen kann. Außerdem gewährleistet eine klebfreie Oberfläche dieser Versiegelungsmittel, daß Anlagen- und Maschinenteile in denen derartig versiegelte Automobilbauteile weiter verarbeitet werden nicht durch diese Versiegelungsmittel kontaminiert werden. Außerdem soll das Bindemittelsystem so beschaffen sein, daß auch bei den breiten Temperaturspannen, die beim Einbrennen der Elektrotauchlackierung bei der Automobilfertigung die Härtung bzw. Vernetzung des Versiegelungsmittels stattfinden kann. Dabei muß gewährleistet sein, daß die gehärteten Versiegelungsmittel eine ansprechende glatte Oberfläche besitzen, da sich diese Nähte häufig im Sichtbereich befinden. Es dürfen aus Korrosionsschutzgründen keine Poren oder offenen Blasen auftreten. Weiterhin müssen diese Oberflächen durch die gängigen in der Automobilfertigung verwendeten Lacke überlackierfähig sein.

Die Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beruht im wesentlichen auf der Verwendung von heißhärtenden Zusammensetzungen, die mindestens ein festes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA-Copolymer) mit einem

Erweichungspunkt über 50 °C, gemessen nach der Ring & Ball-Methode nach ASTM D28, mindestens einen flüssigen reaktiven Weichmacher mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen sowie mindestens ein peroxidisches Vernetzungsmittel enthalten.

Die Verwendung von Weichmachern in peroxidhaltigen Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Zusammensetzungen ist zwar im Prinzip bekannt, jedoch weisen die Hersteller von EVA-Copolymeren darauf hin, daß hierfür nur extrem gesättigte Produkte geeignet seien, da diese keinerlei Einfluß auf die Peroxid-Vulkanisation ausüben. Gemäß Herstellerangaben kommen als Weichmacher in erster Linie paraffinische Mineralöle mit sehr geringer Ungesättigkeit (olefinische Doppelbindungen) in Frage. Weiterhin werden konkret vorgeschlagen Adipat- und Sebacat-Weichmacher wie z.B. Adipinsäurebenzyloctylester (Adimoll BO) sowie Alkylsulphonsäureester des Phenols (Mesamoll).

Zur Erzielung des Schmelzklebstoff-ähnlichen Charakters enthalten die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel EVA-Copolymere die bei Raumtemperatur fest sind, d.h. sie müssen einen Erweichungspunkt von über 50 °C haben, wobei dieser Erweichungspunkt nach der Ring & Ball-Methode gemäß ASTM D28 gemessen wird. In den erfindungsgemäßen Versiegelungsmitteln werden die EVA-Copolymeren in Mengen von 4 bis 40 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt werde 7 bis 33 Gew.-% Copolymer eingesetzt.

Um die Versiegelungsmittel mit den üblichen im Automobilbau eingesetzten Applikationsgeräten und erforderlichen Drucksatzraten warmverpumpbar zu machen, müssen die EVA-Copolymeren weichgemacht werden. Unter warmverpumpbar im Sinne der vorliegenden Erfindung soll verstanden werden, daß die Versiegelungsmittel bei Temperaturen zwischen 60 °C und 110 °C, vorzugsweise zwischen 70 °C und 100 °C eine ausreichend niedrige Viskosität besitzen, damit sie mit den üblichen Pumpen, Fördereinrichtungen und Applikationsgeräten verarbeitet werden können.

Als flüssige reaktive Weichmacher mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen können Flüssigkautschuke aus der folgenden Gruppe der Homo- und/oder Copolymeren ausgewählt werden:

Polybutadiene, insbesondere 1,4-, 1,3- und 1,2-Polybutadien, Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere, Butadienacrylnitril-Copolymere wobei vorzugsweise zumindest ein Teil dieser Polymeren endständige und/oder (statistisch verteilte) seitenständige funktionelle Gruppen haben können. Beispiele für derartige funktionelle Gruppen sind Hydroxy-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Epoxy- oder Aminogruppen. Das Molekulargewicht dieser flüssigen Dienhomo-und/oder Copolymeren ist typischerweise unterhalb von 20.000, vorzugsweise zwischen 1.000 und 10.000. Die Flüssigkautschuke sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengen von 5 bis 40 Gew.-% enthalten, vorzugsweise werden 14 bis 35 Gew.-% eingesetzt. Durch das Verhältnis von Flüssigkautschuken zu EVA-Copolymeren wird in hohem Maße die Rheologie der Gesamtzusammensetzung beeinflusst, so daß durch das entsprechende Verhältnis das Fließverhalten der Zusammensetzung in weiten Grenzen eingestellt werden kann. Dadurch können sowohl extrudierbare als auch spritzbare Versiegelungsmassen hergestellt werden.

Zusätzlich zu den vorgenannten Polydienen können noch weitere Verbindungen mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen mitverwendet werden, hierzu zählen insbesondere die hoch siedenden (Meth)acrylsäureester, insbesondere Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Octyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Octadecenyl-(meth)acrylate sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-, Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure. Bevorzugt eingesetzt werden können (Meth)acrylate mit mehr als einer Doppelbindung pro Molekül, z.B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexamethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,10-Decamethylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat oder Pentaerythrittri(meth)acrylat. Weiterhin sind die Acrylsäure- und Methacrylsäuresalze von zweiwertigen Metallen geeignet. Beispielhaft erwähnt seien hier die entsprechenden Zinkdiacrylate und Zinkdimethacrylate. Die vorgenannten reaktiven (Meth)acrylat-Verbindungen werden in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise werden 3 bis 6 Gew.-% verwendet.

Als Auswahlkriterium für die peroxidischen Vernetzungsmittel sind die folgenden Faktoren wichtig:

- Die Peroxide müssen unter Pumpbedingungen d.h. im Temperaturbereich zwischen etwa 70 und 120 ° C eine ausreichende Stabilität besitzen, so daß bei diesen Temperaturen und Applikationsbedingungen noch keine nennenswerte Härtungsreaktion stattfindet,
- bei den Temperaturen des Einbrennofens für die Elektrotauchlackierung, d.h. bei Temperaturen zwischen 160 und 240 ° C muß die Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxide hinreichend schnell sein um innerhalb von 15 bis 30 Minuten (Verweildauer im Lackofen) eine Vernetzung des Versiegelungsmittels zu gewährleisten.

Beispiel für geeignete Peroxide sind: tert-Butyl-cumyl-peroxid, Di(2-tert-butylperoxypropyl)-(2)-benzol, Dicumyl-peroxid, Ethyl-3,3-di(tert-butylperoxy)-butyrat, n-Butyl-4,4'-di(tertbutyl-peroxy)-valerat, tert-Butyl-peroxybenzoat, tert-Butyl-hydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid, sowie 2,5-Dimethyl-2,5 di(tert-butyl-peroxy-hexin)-3.

Die Menge der eingesetzten Peroxide richtet sich nach den oben genannten Kriterien, sie werden in 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sogenannte Kicker oder Aktivatoren enthalten, die die peroxidische Vernetzung beschleunigen, beispielhaft erwähnt seien hier aromatische Amine sowie Metalloxide wie z.B. Zinkoxid. Wenn Aktivatoren eingesetzt werden, so werden sie in Mengen bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% verwendet.

Gegen den thermischen, thermooxidativen, Ozon- oder hydrolytischen Abbau der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können konventionelle Stabilisatoren eingesetzt werden. Hierzu zählen z.B. die sterisch gehinderten Phenole oder Aminderivate oder auch insbesondere Carbodiimid-Stabilisatoren, oder Polycarbodiimid-Derivate wobei die

letztgenannten vorzugsweise als Masterbatch in einem EVA-Copolymer eingesetzt werden. Die vorgenannten Stabilisatoren werden in Mengen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Gew.-% verwendet.

Die Füllstoffe können aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt werden, insbesondere sind hier zu nennen Kreiden, natürliche oder gemahlene Calciumcarbonate, Silikate, hier insbesondere die Aluminiumsilikate oder Magnesiumaluminiumsilikate oder Magnesiumalkalialuminiumsilikate oder auch Talkum oder Graphit oder Ruß. Die Menge der eingesetzten Füllstoffe kann in weiten Grenzen variieren, typische Bereiche liegen zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise werden zwischen 40 und 50 Gew.-% Füllstoffe verwendet. Zur Herstellung von spezifisch leichten Versiegelungsmaterialien können die Füllstoffe auch anteilig durch Kunststoff-Mikrohohlkugeln ersetzt werden, wobei diese Mikrohohlkugeln entweder in der vorexpandierten Form eingesetzt werden können oder aber in der kompakten Form, die erst während der Aushärtung des Versiegelungsmittels im Lacktrockenofen expandieren. Derartige Mikrohohlkugeln sind beispielsweise in der EP-A-586541 oder der US-A-4829094 offenbart.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Farbpigmente wie z.B. Titandioxid, Eisenoxide oder Farbrüße enthalten. Die vorgenannten Pigmente werden in Mengen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Gew.-% in der Formulierung verwendet. Zur Verminderung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit kann es zweckmäßig sein, wasserbindende Mittel wie insbesondere Calciumoxid in Mengen zwischen 1 und 10 Gew.-% in die Formulierungen einzuarbeiten. Vorzugsweise werden zwischen 3 und 5 Gew.-% Calciumoxid eingesetzt.

Zur Verbesserung der Beschichtbarkeit der Versiegelungsmittel mit elektrophoretisch abgeschiedenen Lacken können die Zusammensetzungen in an sich bekannter Weise Graphit enthalten, hierzu können 5 bis 15 Gew.-% Graphit, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Graphit an die Stelle der vorgenannten Füllstoffe und Pigmente treten.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Unterfütterungsklebstoff zur Unterfütterung von Sandwich-Bauteilen enthalten diese

Zusammensetzungen noch an sich bekannte Treibmittel aus der Klasse der Azoverbindungen, N-Nitrosoverbindungen, Sulphonylhydrazide oder Sulphonylsemicarbazide. Für die erfindungsgemäß zu verwendenden Azoverbindungen seien beispielhaft das Azobisisobutyronitril und insbesondere das Azodicarbonamid genannt. Aus der Klasse der Nitrosoverbindungen sei beispielhaft das Di-nitrosopentamethylentetramin genannt. aus der Klasse der Sulphohydrazide das 4,4'-Oxibis(benzolsulphonsäurehydrazid) das Diphenylsulphon-3,3'-Disulphohydrazid oder das Benzol-1,3-Disulphohydrazid, aus der Klasse der Semicarbazide sei das p-Toluolsulphonylsemicarbazid genannt. Anstelle der vorgenannten Treibmittel können jedoch auch die nicht expandierten Mikrohohlkugeln treten, die bekanntlich in ihrer nicht expandierten Form thermoplastische Polymerpulver darstellen, die mit niedrigsiedenden organischen Flüssigkeiten getränkt bzw. gefüllt sind. Zum Einsatz als Unterfütterungsklebstoff sollen diese Zusammensetzungen während der Härtung um etwa 20 % bis etwa 250 % in ihrem Volumen expandieren. Einsatzbereiche für derartige Unterfütterungsklebstoffe sind die folgenden Sandwich-Strukturen im Automobilbau: Dachspiegel mit Dachaußenhaut, Motorhaube bzw. Kofferraumdeckel mit Verstärkungsrahmen, Stahlschiebedachdeckel mit Verstärkungsrahmen, Innenblech mit Außenblech bei Türkonstruktionen, Fensterschachtverstärkung mit Türaußenblech. Sideimpact-Crash-Leiste gegen Türaußenblech. Die Expansion des Unterfütterungsklebstoffes stellt sicher, daß trotz der thermischen Ausdehnung der Bleche oder bei der Blechbewegung, die durch die Erwärmung im Lacktrockenofen hervorgerufen wird, sowie trotz der Fertigungstoleranzen die Benetzung des zweiten Substrats mit dem Unterfütterungsklebstoff sichergestellt wird. Die vorgenannten Treibmittel werden bis zu 3 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-% eingesetzt.

Je nach zu versiegelndem Substrat kann es notwendig sein, an sich bekannte haftvermittelnde Substanzen oder klebrigmachende Harze in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mitzuverwenden. Geeignete Haftvermittler bzw. Klebrigmacher sind beispielsweise in der DE-A-19644855 auf S. 8/9 genannt. Diese können in Mengen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 5 Gew.-% mitverwendet werden.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll.

In einem evakuierbaren Laborknetter wurden die nachfolgend aufgeführten Zusammensetzungen solange gemischt, bis sie homogen waren. Falls nicht anders angegeben, sind alle Teile in den Beispielen Gewichtsteile.

<u>Beispiel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>Vergleich</u>
EVA, 39%Vinylacetat <sup>1)</sup>	32,61	32,61	32,61	32,61
Talc, < 45 µm Teilchengröße	40,76	40,76	40,76	40,76
Flammruß, geperlt	0,91	0,91	0,91	0,91
Calciumoxid < 0,1 mm Teilchengröße	3,62	3,62	3,62	3,62
Trimethylolpropantrimethacrylat	3,62	3,62	3,62	3,62
2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.butyl-peroxy-hexin)-3 (45%ig)	1,27	1,27	1,27	1,27
Polycarbodiimid / EVA-Copolymer	1,82	1,82	1,82	1,82
Diphenylaminderivat (70% Amin/30% Kieselsäure)	0,91	0,91	0,91	0,91
flüssiges Polybutadien <sup>2)</sup>	14,48	14,48	14,48	14,48
flüssiges Polybutadien, OH-funktionell <sup>3)</sup>				
flüssiges Polybutadien, MSA-Derivat <sup>4)</sup>				
Diocetyladiat (DOA)				
<hr/>				
Oberflächenbeschaffenheit nach Auftrag <sup>5)</sup>	glatt, staubtrocken	glatt, staubtrocken	glatt, staubtrocken	glatt, staubtrocken
Anfangshaftung auf geöltem Stahl <sup>6)</sup>	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Haftung nach Härtung, 30 min /180° C	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Haftung nach Härtung, 30 min /180° C + 10 min /230° C	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Oberflächenbeschaffenheit nach Härtung 30 min /180° C	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Blasen, Krater, trocken
Oberflächenbeschaffenheit nach 30 min /180° C + 30 min /230° C <sup>7)</sup>	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken	Viele Blasen, „Pickel“

Anmerkungen:

- 1) Melindex 60
- 2) cis-1,4- Polybutadien ca. 72%, MW ca. 1800
- 3) Polybutadien mit überwiegend endständigen OH-Gruppen, MW ca. 2800
- 4) Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt mit statistisch verteilten Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen, MW ca. 1700, ca 7,5 Anhydrid-Einheiten pro Molekül
- 5) Materialtemperatur bei Auftrag ca. 80°C, Beschaffenheit nach Abkühlen
- 6) Karosieriestahl ST1405, beißt mit ASTM-Öl Nr. 1, vor dem Einbrennen
- 7) entspricht Überbrennzyclus

Beispiel 4

Dies ist ein Beispiel für einen expandierenden Unterfütterungs-Klebstoff

EVA, 39%Vinylacetat <sup>1)</sup>	22,61
Talc, < 45 µm Teilchengröße	43,17
Flammruß, geperlt	0,91
Calciumoxid < 0,1 mm Teilchengröße	3,62
Trimethylolpropantrimethacrylat	3,62
2,5-Dimethyl-2,5di(tert.butyl-peroxy-hexin)-3 (45%ig)	1,27
Polycarbodiimid / EVA-Copolymer	0,91
Diphenylaminderivat (70% Amin/30% Kieselsäure)	0,91
Zinkoxid	3,00
Azodicarbonamid	0,50
flüssiges Polybutadien, MSA-Derivat <sup>2)</sup>	19,48

Anmerkungen:

1) Meltindex 60

2) Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt mit statistisch verteilten Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen, MW ca. 1700, ca. 15 Anhydrid-Einheiten pro Molekül

Die nachfolgenden Beispiele wurden in analoger Weise zu den Beispielen 1 bis 3 hergestellt. Ihr wesentlicher Unterschied zu den vorgenannten Beispielen ist die Viskosität. Es handelt sich hierbei um niedrigviskose Zusammensetzungen, die zum Versiegeln von Nähten geeignet sind und daher spritzbar sind.

<u>Beispiel</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
EVA, 39% Vinylacetat <sup>1)</sup>	7,61	17,51
Talc, < 45 µm Teilchengröße	46,62	47,60
Flammruß, geperlt	0,91	0,91
Calciumoxid < 0,1 mm Teilchengröße	4,92	3,60
Trimethylolpropantrimethacrylat	3,62	3,60
2,5-Dimethyl-2,5di(tert.butyl-peroxy-hexin)-3 (45%ig)	0,50	0,60
Polycarbodiimid / EVA-Copolymer	0,91	0,91
Diphenylaminderivat (70% Amin/30% Kieselsäure)	0,91	0,91
flüssiges Polybutadien <sup>2)</sup>	17,00	12,00
flüssiges Polybutadien, MSA-Derivat <sup>4)</sup>	17,00	12,36
-----	-----	-----
Oberflächenbeschaffenheit nach Auftrag <sup>5)</sup>	glatt, trocken	glatt, trocken
Anfangshaftung auf geöltem Stahl <sup>6)</sup>	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Haftung nach Härtung, 30 min /180° C	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Haftung nach Härtung, 30 min /180° C + 10 min /230°	Kohäsionsbruch	Kohäsionsbruch
Oberflächenbeschaffenheit nach Härtung 30 min /180°C	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken
Oberflächenbeschaffenheit nach 30 min /180°C + 30 min /230°C <sup>7)</sup>	Geschlossen, glatt, trocken	Geschlossen, glatt, trocken

Anmerkungen:

1) Meltindex 60

2) cis-1,4- Polybutadien ca. 72%, MW ca. 1800

3) Polybutadien mit überwiegend endständigen OH-Gruppen, MW ca. 2800

4) Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt mit statistisch verteilten

Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen, MW ca. 1700, ca 7,5 Anhydrid-Einheiten pro Molekül

5) Materialtemperatur bei Auftrag ca. 80°C, Beschaffenheit nach Abkühlen

6) Karosseriestahl ST1405, beölt mit ASTM-Öl Nr. 1, vor dem Einbrennen

7) entspricht Überbrenncyclus

Die Beispiele 1 bis 3 sind erfindungsgemäß Formulierungen für ein Versiegelungsmittel. Zum Vergleich wurde ein ähnliches Versiegelungsmittel hergestellt, das anstelle der flüssigen Polybutadiene Dioctyladipat enthält. Letzteres wird von den Herstellern von EVA-Copolymeren als besonders geeigneter Weichmacher empfohlen. Wie aus den Versuchsergebnissen zu ersehen ist, haben nach dem Einbrennen nur die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel eine brauchbare Oberflächenbeschaffenheit, wie sie insbesondere für zu versiegelnde Nähte im Sichtbereich zu fordern sind. Das Vergleichsbeispiel wurde nach den Informationen gemäß Stand der Technik, d.h. mit einem Weichmacher ohne ungesättigte Bestandteile hergestellt. Bei diesem Versiegelungsmittel ist die Oberflächenbeschaffenheit nach der Härtung völlig unbefriedigend und damit unbrauchbar, dies trifft insbesondere für die Proben zu, die einem sogenannten Überbrennzyklus unterworfen wurden. Dieser Überbrennzyklus simuliert die maximal auftretende Temperatur im Lacktrockenofen für die Elektrotauchlackierung.

Das Beispiel 4 ist ein erfindungsgemäßes Beispiel für einen expandierenden Unterfütterungs-Klebstoff. Wegen der expandierenden Eigenschaften hat dieser Klebstoff im ausgehärteten Zustand natürlich im Inneren eine Porenstruktur, so daß er als Versiegelungsmittel nur bedingt einsetzbar ist.

Die Beispiele 5 und 6 sind erfindungsgemäße Beispiele für ein niederviskoses spritzbares Versiegelungsmittel. Auch aus diesen Versuchsergebnissen wird deutlich, daß spritzbare erfindungsgemäße Versiegelungsmittel eine gut brauchbare Oberflächenbeschaffenheit für zu versiegelnde Nähte im Sichtbereich haben.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Warm pumpbare, heißhärtende Massen auf Basis von Ethylen-vinylacetat-Copolymeren (EVA) dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - a) mindestens ein festes EVA-Copolymer mit einem Erweichungspunkt über 50 °C, gemessen nach der Ring & Ball-Methode nach ASTM D 28,
  - b) mindestens einen flüssigen reaktiven Weichmacher mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen und
  - c) mindestens ein peroxidisches Vernetzungsmittel enthalten.
- 2.) Heißhärtende Massen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige reaktive Weichmacher die bei Raumtemperatur flüssigen Butadien- und/oder Isopren-homo- und/oder Copolymeren mit einem Molekulargewichtsbereich von 1000 bis 20000 verwendet werden.
- 3.) Heißhärtende Massen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein flüssiges Dien-Copolymer funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe Hydroxi-, Amino-, Epoxy-, Carboxy-, Carbonsäureanhydrid-Gruppe enthält.
- 4.) Heißhärtende Massen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bei Raumtemperatur flüssige und/oder feste (Meth)acrylat Monomere enthalten.
- 5.) Heißhärtende Massen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens ein Hilfs- und/oder

Zusatzmittel aus der Gruppe der Stabilisatoren, Aktivatoren für Peroxide („Kicker“), Füllstoffe, Farbpigmente, Trockenmittel, Treibmittel enthalten.

- 6.) Verwendung der heißhärtenden Massen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Versiegelung von Fein- und Grobnähten im Fahrzeugbau.
- 7.) Verwendung der heißhärtenden Massen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Unterfütterungsklebstoff.
- 8.) Verfahren zur Versiegelung von Grob und/oder Feinnähten im Fahrzeugrohbau gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte
  - a) Fügen der Rohbauteile, gegebenenfalls gefolgt vom (Punkt-)schweißen, Bördeln, Schrauben und/oder Nieten,
  - b) Applizieren der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5 auf mindestens ein Rohbauteil, wobei die Versiegelungsmasse eine Temperatur von 60 °C bis 110°C, vorzugsweise von 70 °C bis 100 °C hat,
  - c) ggf. Reinigen/Waschen der gefügten Rohbauteile ggf. gefolgt von üblichen Oberflächenvorbehandlungen,
  - d) Elektrotauchlackierung,
  - e) Härten und/oder Vernetzen der Versiegelungsmasse während des Einbrennens der Elektrotauchlackierung bei Temperaturen zwischen 160 °C und 240 °C.
- 9.) Verfahren zur Unterfütterung von Sandwich-Bauteilen im Fahrzeugbau gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte

17

- a) Applizieren der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5 auf mindestens ein Rohbauteil, wobei der Unterfütterungsklebstoff ein Treibmittel enthält und eine Temperatur von 60 °C bis 110°C, vorzugsweise von 70 °C bis 100 °C hat,
- b) Fügen der Rohbauteile, gegebenenfalls gefolgt vom (Punkt-)schweißen, Bördeln, Schrauben und/oder Nieten,
- c) ggf. Reinigen/Waschen der gefügten Rohbauteile ggf. gefolgt von üblichen Oberflächenvorbehandlungen,
- d) Elektrotauchlackierung,
- e) Härten und/oder Vernetzen des Unterfütterungsklebstoffes während des Einbrennens der Elektrotauchlackierung bei Temperaturen zwischen 160 °C und 240 °C, wobei der Klebstoff um 20 bis 250 % expandiert.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/04209

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09K3/10 C09J123/08 C08L23/08

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 6 C09K C09J 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 practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 22 39 067 A (WACKER CHEMIE GMBH) 21 February 1974 see page 2, line 23 - page 3, line 5 see page 3, line 21 - page 4, line 5 see claims; examples 1,2 ---	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8910 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 89-071726 XP002084904 & JP 01 022948 A (NIPPON OIL SEAL IND CO LTD), 25 January 1989 see abstract --- -/--	1-4

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

18 November 1998

Date of mailing of the international search report

27/11/1998

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

Puetz, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/04209

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 41 22 849 A (BOSTIK GMBH) 14 January 1993 cited in the application see page 2, line 3 - line 4 see page 2, line 48 - page 3, line 26 see examples 1-4 ---	1-3,5,6
A	DE 44 35 803 A (HENKEL KGAA) 11 April 1996 see page 2, line 55 - page 3, line 16 see page 3, line 55 - line 67 see page 6, line 15 - line 24 see page 7, line 63 - page 8, line 4 see examples 9-14 ---	1
A	DE 38 34 818 C (TEROSON) 9 November 1989 cited in the application see the whole document ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9533 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 95-252482 XP002084905 & JP 07 157735 A (TOYO INK MFG CO LTD) , 20 June 1995 see abstract -----	1,3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04209

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2239067	A	21-02-1974	AT 323300 B	10-07-1975
			BE 803341 A	08-02-1974
			DD 107068 A	12-07-1974
			FR 2195668 A	08-03-1974
			GB 1422370 A	28-01-1976
			JP 901777 C	15-03-1978
			JP 49059840 A	11-06-1974
			JP 52026527 B	14-07-1977
			NL 7310839 A	12-02-1974
			SE 407232 B	19-03-1979
			US 4062715 A	13-12-1977
-----				
DE 4122849	A	14-01-1993	AT 131852 T	15-01-1996
			AU 1958192 A	14-01-1993
			CA 2073664 A	11-01-1993
			DE 69206906 D	01-02-1996
			DE 69206906 T	17-04-1997
			DK 524058 T	01-07-1996
			EP 0524058 A	20-01-1993
			ES 2085588 T	01-06-1996
			JP 5194922 A	03-08-1993
			US 5356994 A	18-10-1994
-----				
DE 4435803	A	11-04-1996	WO 9611231 A	18-04-1996
			ZA 9508409 A	09-04-1996
-----				
DE 3834818	C	09-11-1989	CA 2000569 A	13-04-1990
			EP 0363892 A	18-04-1990
			JP 2196877 A	03-08-1990
-----				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04209

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C09K3/10 C09J123/08 C08L23/08

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C09K C09J 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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 22 39 067 A (WACKER CHEMIE GMBH) 21. Februar 1974 siehe Seite 2, Zeile 23 - Seite 3, Zeile 5 siehe Seite 3, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 5 siehe Ansprüche; Beispiele 1,2 ---	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8910 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 89-071726 XP002084904 & JP 01 022948 A (NIPPON OIL SEAL IND CO LTD), 25. Januar 1989 siehe Zusammenfassung --- -/--	1-4

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

18. November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/1998

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

Puetz, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04209

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 41 22 849 A (BOSTIK GMBH)                      14. Januar 1993                      in der Anmeldung erwähnt                      siehe Seite 2, Zeile 3 - Zeile 4                      siehe Seite 2, Zeile 48 - Seite 3, Zeile 26                      siehe Beispiele 1-4                      ----</p>	1-3,5,6
A	<p>DE 44 35 803 A (HENKEL KGAA)                      11. April 1996                      siehe Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 16                      siehe Seite 3, Zeile 55 - Zeile 67                      siehe Seite 6, Zeile 15 - Zeile 24                      siehe Seite 7, Zeile 63 - Seite 8, Zeile 4                      siehe Beispiele 9-14                      ----</p>	1
A	<p>DE 38 34 818 C (TEROSON) 9. November 1989                      in der Anmeldung erwähnt                      siehe das ganze Dokument                      ----</p>	1
A	<p>DATABASE WPI                      Section Ch, Week 9533                      Derwent Publications Ltd., London, GB;                      Class A12, AN 95-252482                      XP002084905                      &amp; JP 07 157735 A (TOYO INK MFG CO LTD)                      , 20. Juni 1995                      siehe Zusammenfassung                      -----</p>	1,3

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
DE 2239067 A	21-02-1974	AT 323300 B	10-07-1975		
		BE 803341 A	08-02-1974		
		DD 107068 A	12-07-1974		
		FR 2195668 A	08-03-1974		
		GB 1422370 A	28-01-1976		
		JP 901777 C	15-03-1978		
		JP 49059840 A	11-06-1974		
		JP 52026527 B	14-07-1977		
		NL 7310839 A	12-02-1974		
		SE 407232 B	19-03-1979		
		US 4062715 A	13-12-1977		
		DE 4122849 A	14-01-1993	AT 131852 T	15-01-1996
				AU 1958192 A	14-01-1993
CA 2073664 A	11-01-1993				
DE 69206906 D	01-02-1996				
DE 69206906 T	17-04-1997				
DK 524058 T	01-07-1996				
EP 0524058 A	20-01-1993				
ES 2085588 T	01-06-1996				
JP 5194922 A	03-08-1993				
US 5356994 A	18-10-1994				
DE 4435803 A	11-04-1996			WO 9611231 A	18-04-1996
		ZA 9508409 A	09-04-1996		
DE 3834818 C	09-11-1989	CA 2000569 A	13-04-1990		
		EP 0363892 A	18-04-1990		
		JP 2196877 A	03-08-1990		