



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08J 5/04, C08L 63/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06632 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05208 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 34 048.6 30. Juli 1998 (30.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PRIEBE, Christian [DE/DE]; Kastanienallee 37c, D-42489 Wülfrath (DE). SKWIERCZ, Michael [DE/DE]; Kirschstrasse 32a, D-40764 Langenfeld (DE). BÖGE, Kai [DE/DE]; Elisabethstrasse 76, D-40217 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, IL, IS, JP, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF RENEWABLE RESOURCES (54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFFE AUF DER BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE (57) Abstract <p>The invention relates to composite materials on the basis of renewable resources, using reinforcing materials on the basis of natural fibres. Duro-plastics on the basis of oleochemically cross-linkable systems are described as matrix material. These contain as principal ingredients derivatives of oleochemical fatty substances, such as epoxidized fatty substances, fatty substances modified by carboxylic acid or carboxylic anhydride as well as (meth)acrylate-modified fatty substances and fatty substances containing amino groups. Synthetic comonomers and/or coreactants can possibly be added to said oleochemical duro-plastics. Using all conventional manufacturing technology, the above composites can be used to produce components for vehicle manufacture, aircraft manufacture, the building industry, window construction, the furniture industry, the electronics industry, sports equipment, toys, machines and apparatuses, the packaging industry, agriculture or security technology.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es werden Verbundwerkstoffe auf der Basis nachwachsender Rohstoffe beschrieben, wobei die Faserverstärkungsmaterialien auf der Basis von Naturfasern eingesetzt werden. Als Matrixmaterial werden Duroplasten auf der Basis von oleochemischen vernetzungsfähigen Systemen beschrieben. Diese enthalten als Hauptbestandteile oleochemische Fettstoff-Derivate wie epoxidierte Fettstoffe, Carbonsäure- bzw. Carbonsäureanhydrid-modifizierte Fettstoffe sowie (Meth)acrylat-modifizierte Fettstoffe und aminogruppenhaltige Fettstoffe. Dabei können diesen oleochemischen Duroplasten gegebenenfalls synthetische Comonomere und/oder Coreactanden zugefügt werden. Diese Verbundwerkstoffe lassen sich mit allen gängigen Herstelltechnologien zu Bauteilen für den Fahrzeugbau, den Flugzeugbau, die Bauindustrie, den Fensterbau, die Möbelindustrie, die Elektroindustrie, Sportgeräte, Spielzeuge, den Maschinen- und Apparatebau, die Verpackungsindustrie, die Landwirtschaft oder die Sicherheitstechnik einsetzen.</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	Aserbaidshjan	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						

"Verbundwerkstoffe auf der Basis nachwachsender Rohstoffe"

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff auf der Basis von Naturfasern und einem Matrixmaterial sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie die Verwendung derartiger Verbundmaterialien.

Faserverbundwerkstoffe bestehen wenigstens aus Fasern und einem Matrixmaterial. Dabei dienen die Fasern der Verstärkung des Werkstoffes. Die Fasern nehmen dabei insbesondere am Werkstoff wirkende Zugkräfte auf, die Matrix füllt Hohlräume zwischen den Fasern und umhüllt die Fasern. Damit überträgt die Matrix insbesondere die Schubkräfte, die auf das Verbundmaterial einwirken. Darüber hinaus schützt die Matrix die umhüllten Fasern vor Außeneinflüssen wie z. B. Eindringen von Wasser oder Feuchtigkeit, oxidative oder photooxidative Einflüsse. Bekannt sind Faserverbundwerkstoffe beispielsweise aus glasfaser-, metallfaser- oder kohlenstoffaserverstärkten synthetischen Kunststoffen. Diese Verbundwerkstoffe haben sich in der Vergangenheit wegen ihrer hohen Belastbarkeit, Dauerhaftigkeit und Reproduzierbarkeit in vielen Anwendungsfeldern bewährt. Im Zuge der Forderung nach langfristig tragfähigen Entwicklungen (sustainable development) werden jedoch immer häufiger auch für Verbundmaterialien solche Produkte gefordert, die auf der Basis von Biomasse und/oder landwirtschaftlichen Produkten als nachwachsenden Rohstoffen gefertigt werden. Im Gegensatz zu petrochemischen und fossilen Rohstoffen erschöpfen sich nachwachsende Rohstoffe nicht, sie können über den Anbau geeigneter Pflanzen durch Photosynthese jederzeit regeneriert werden.

Naturfaserverstärkte Kunststoffe sind an sich bekannt; ihre Vorteile gegenüber glasfaserverstärkten Kunststoffen sind hinsichtlich Rohstoffbasis, Ökobilanz, Arbeitsschutz, Gewicht oder thermische Entsorgung sind bereits beschrieben, siehe z. B.

Kohler, R.; Wedler, M.; Kessler, R.: „Nutzen wir das Potential der Naturfasern?“ In: Gülzower Fachgespräche „Naturfaserverstärkte Kunststoffe“ (Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow 1995), S. 95-100 oder „Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe, Anbau, Verarbeitung, Produkte“, 1. Auflage, Heidelberg: Müller, 1998, insbesondere Kapitel 8. Bezüglich der verwendeten Matrices kann zwischen thermoplastischen und duroplastischen Systemen unterschieden werden. Systeme mit thermoplastischen Matrices auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind bekannt, so beschreibt die EP-A-687 711 einen Faserverbundwerkstoff aus biologisch abbaubaren Fasern und einer Matrix aus biologisch abbaubarem Material. Als geeignete thermoplastische Materialien für die Matrix werden Celluloseacetat, Lignin, Stärke sowie Stärkederivate vorgeschlagen. Derartige Produkte zeigen sich hinsichtlich Verarbeitbarkeit, mechanische Eigenschaften in wichtigen Anwendungen und Preis als unzulänglich.

Die DE-A-196 47 671 beschreibt einen Faserverbundwerkstoff mit einem Fasermaterial zur Verstärkung und einem Matrixmaterial auf der Basis von Schellack, wobei das Matrixmaterial einen Vernetzer enthalten kann. Hauptnachteil dieses duroplastischen Matrixmaterials ist die sehr begrenzte Verfügbarkeit von Schellack.

Als weitere duroplastische Systeme stehen z. Zt. im wesentlichen Polymersysteme zur Verfügung, deren Rohstoffe zum ganz überwiegenden Teil petrochemischer Provenienz sind (Polyurethane, Epoxidharze, Polyester usw.). Im Bereich der Polyurethane gibt es einige Vorschläge zur Entwicklung von nativ basierenden Rohstoffen, so schlägt die EP-A-634 433 als Bindemittel zur Herstellung von Verbundmaterialien Reaktionsprodukte aus einem Polyester, erhältlich durch Selbstkondensation von Recinolsäure mit einem aromatischen Polyisocyanat vor.

Weiterhin schlägt die DE-A-41 19 295 einen umweltsicheren Verbundwerkstoff aus Naturfasern und Kunststoffen des Typs Polyurethan-Polyester und/oder Polyure-

than-Polyamid vor, die hydroxidgruppentragende natürliche Fettsäuren unveränderter Länge oder deren Derivate enthalten.

R. Mülhaupt, D. Hoffmann, S. Lawson und H. Warth, angewandte makromolekulare Chemie 249 (1997), Seite 79 bis 92 beschreiben flexible, semiflexible und starre Polyesternetzwerke auf der Basis von maleinierten Ölen aus Pflanzenölen, wie Sojabohnen-, Raps- und Leinöl als Anhydrid-funktionelle Härter mit Epoxidharzen auf Basis Bisphenol-A-Diglycidylether oder epoxidierten Pflanzenöle. Weiterhin werden ungesättigte Polyesterharze basierend auf Maleinsäureanhydrid, epoxidierten Pflanzenölen und Styrol beschrieben, die gegebenenfalls mit natürlichen Kurzfasern wie Flachs oder Hanf verstärkt werden können. Über deren Verarbeitbarkeit auf bestehenden Verarbeitungsmaschinen werden keine Aussagen gemacht.

Der vorliegenden Erfindung liegt die **A u f g a b e** zugrunde, Verbundwerkstoffe bereitzustellen, bei denen sowohl die Verstärkungsmittel als auch die Matrixmaterialien im wesentlichen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe aufgebaut sind. Zusätzlich sollen diese Verbundwerkstoffe auf bestehenden Verarbeitungsmaschinen ohne Probleme verarbeitbar sein.

Die erfindungsgemäße **L ö s u n g** der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beruht im wesentlichen auf der Verwendung von Naturfasern als Verstärkungsmaterial und einem Matrixmaterial, das im wesentlichen aus Bindemittelsystemen auf Basis von oleochemischen Duroplasten besteht. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind also Verbundwerkstoffe auf der Basis von Naturfasern und einem Matrixmaterial, wobei das Matrixmaterial im wesentlichen auf der Basis von oleochemischen Duroplasten aufgebaut ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus den erfindungsgemäßen Duroplasten und Naturfasern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe zur Herstellung von Bauteilen für den Fahrzeugbau, d. h. den Automobilbau, Schienenfahrzeugbau, Flugzeugbau, die Herstellung von Karosserieteilen sowie Inneneinrichtungen. Fernerhin können die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe in der Bauindustrie für Dämmstoffe, Sandwichelemente und dergleichen, im Fensterbau zum Bau von Fensterrahmen, Türrahmen und Türen verwendet werden, in der Möbelindustrie zur Herstellung von Platten, Möbelteilen und Möbeln, in der Elektro-/Energieindustrie zur Herstellung von Computern, Haushaltsgeräten, Gehäusen, Flügeln von Gebläsen oder Windenergieanlagen. Im Bereich der Freizeitgestaltung und im Sport können aus den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffen Sportgeräte, Boote, Segelflugzeuge und Spielwaren hergestellt werden, im Maschinenbau können sie zur Herstellung von Zahnrädern oder Getriebeteilen eingesetzt werden, in der Abfallwirtschaft zur Herstellung von Abfallbehältern. Im Anlagenbau können aus den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffen Behälter, Pumpen, Rohrelemente hergestellt werden, in der Verpackungsindustrie lassen sich die erfindungsgemäßen Werkstoffe zur Herstellung von Flaschen, Hohlkörpern, Formteilen und technischen Verpackungen verwenden. Schließlich lassen sich die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe in der Landwirtschaft zur Herstellung von Behältern, Futtermittelsilos, Pflanzentöpfen und in der Sicherheitstechnik zur Herstellung von Schutzhelmen einsetzen.

Duroplaste sind bekanntlich Kunststoffe, die durch irreversible und enge Vernetzung über kovalente Bindungen aus Oligomeren gegebenenfalls unter Zusatz von Monomeren oder Polymeren entstehen. Unter „Duroplasten“ im Sinne dieser Erfindung werden dabei sowohl die Rohstoffe vor der Vernetzung (d. h. die Reaktionsharze) als auch die ausgehärteten Reaktionsprodukte verstanden.

Oleochemische Derivate bzw. Fettstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei natürliche, insbesondere pflanzliche oder tierische Öle, sowie insbesondere deren Derivate bzw. Folgeprodukte durch chemische Umsetzung. Die vorgenannten Öle liegen in der Natur in Form natürlicher Gemische unterschiedlicher Fettsäureglycerinester vor, beispielsweise im Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Koreanderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollöl, Erdnußöl, Hanföl, Leinöl, Lardöl, Fischöl, Fischtranöl, Schweineschmalz oder Rindertalg. Die Fettsäurekomponente der vorgenannten natürlichen Triglyceride sind neben den gesättigten insbesondere die ein- oder mehrfach ungesättigten Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Ricinol-, Hydroxymethoxystearin-, 12-Hydroxystearin-, Linol-, Linolen- und Gadoleinsäure. Nach an sich bekannten Verfahren können in diese Triglyceride weitere zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppen wie Hydroxyl-, Mercapto-, Carboxyl-, Amino-, Säureanhydrid-, oder Epoxid-Gruppen oder auch olefinische Doppelbindungen eingeführt werden.

Beispiele für geeignete Ausgangsmaterialien sind vorzugsweise die natürlichen Fette und Öle von Raps, Sonnenblumen, Soja, Lein, Hanf, Ricinus, Kokusnüssen, Ölpalmen, Ölpalmkernen und Ölbäumen.

Weitere geeignete Ausgangsstoffe sind die durch die Polymerisation oder Olygomerisierung von Fettsäuren durch radikalische Polymerisation oder thermische Behandlung zugänglichen Dimer- und Trimerfettsäuren sowie deren Folgeprodukte.

Zur Herstellung von oleochemischen Duroplasten sind die folgenden Verbindungsklassen ganz besonders geeignet:

- epoxidierte Fette und Öle

- OH-funktionalisierte Fette und Öle, die entweder bereits native Hydroxylgruppen enthalten, wie z. B. das Ricinusöl oder durch Ringöffnung von epoxidierten Fetten und Ölen oder durch Ringöffnung von maleinisierten Ölen und Fetten mit Polyolen hergestellt wurden
- Anhydrid-funktionalisierte Fette und Öle, insbesondere Maleinate
- aminische Fettstoffe
- (Meth)acrylat-funktionelle Fettstoffe, vorzugsweise hergestellt durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit hydroxidfunktionalisierten Fetten und Ölen, oder durch Ringöffnungs-Reaktion von epoxydierten Fettstoffen mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren Mischung
- Umsetzungsprodukte von OH-funktionellen Fetten und Ölen mit Carbonsäure-Anhydriden.

Die wichtigsten Vertreter der epoxidierten Fette und Öle sind das epoxidierte Sojaöl und das epoxidierte Rapsöl sowie das epoxidierte Sonnenblumenöl.

Diese epoxidierten Triglyceride können durch nukleophile Ringöffnung in die entsprechenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgewandelt werden. Unter Nukleophilen sind Alkohole wie z. B. Wasser Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan, Amine wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylendiamin, Dipropylentriamin oder Hexamethylendiamin oder Carbonsäuren wie Essigsäure, Dimerfettsäure, Maleinsäure, Phtalsäure, Terephthalsäure oder ein Gemisch von mono- und/oder difunktionellen Fettsäuren mit 6 bis 30 C-Atomen zu verstehen.

Weiterhin können vorzugsweise mit nukleophilen ringgeöffneten anhydridisch modifizierte Fettsäuren und deren Derivate eingesetzt werden. Anhydridisch modifizierte Fettsäuren und deren Derivate können auch z. B. durch En-Addition oder

Diels-Alder-Addition von ungesättigten Anhydriden wie Maleinsäureanhydrid an isolierte und/oder konjugierte Doppelbindungen bereitet werden. Die Addition kann auch radikalisch erfolgen, dabei sind auch Additionen von gesättigten Anhydriden an gesättigte und ungesättigte Fettstoffe möglich.

Werden epoxidierte oder anhydridisch modifizierte Fettstoffe mit aminogruppenhaltigen Nukleophilen so umgesetzt, daß die erhaltenen Derivate primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten, so können diese Produkte auch als „aminmodifizierte Fettstoffe“ bezeichnet werden. Solche Verbindungen lassen sich ebenfalls zu oleochemischen Duroplasten verarbeiten.

Über eine Veresterungsreaktion von Carbonsäureanhydriden mit Hydroxy-funktionellen Fettstoffen lassen sich carbonsäuregruppenhaltige bzw. carbonsäureanhydridgruppenhaltige Fettstoffe herstellen, die zur Aushärtung mit Epoxiden geeignet sind. Beispiele für einzusetzende Carbonsäureanhydride sind Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Cyclohexan-1,2-dicarbonensäureanhydrid, Naphtalin-1,8-dicarbonensäureanhydrid, Nadinsäureanhydrid oder deren Mischungen. Die hydroxylgruppenhaltigen Fettstoffe können hierbei hydroxylhaltige oder hydroxylierte Triglyceride, Diglyceride, Dimerdirole oder deren Mischungen sein, die gegebenenfalls auch hydriert wurden.

Weiterhin können als aminische Fettstoffe die an sich bekannten Polyaminoamide auf der Basis von Dimer- und/oder Trimer-Säuren mit niedermolekularen Polyaminen eingesetzt werden.

Die Veresterungsprodukte von hydroxylgruppenhaltigen Fettstoffen mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. die Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettstoffen mit den olefinisch ungesättigten Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder

deren Mischungen können zusätzlich weitere Comonomere enthalten. Diese zusätzlichen Comonomere können einerseits die vorgenannten olefinisch ungesättigten Carbonsäuren im Überschuß sein, es können aber auch deren Ester von C₁ bis C₃₀-Alkoholen, vorzugsweise von C₁₀ bis C₂₂-Alkoholen, sowie Allylester oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropyolat, Vinylacrylat oder Vinylversat oder auch Styrol, Divinylbenzol oder deren Mischungen sein.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Matrixmaterial kann dabei einkomponentig formuliert werden. Hierzu eignen sich insbesondere die (Meth)acrylsäure-Derivate der Fettstoffe, durch Zusatz von bekannten radikalischen Polymerisationsstartern können diese duroplastischen Systeme einkomponentig formuliert werden. Gegebenenfalls können synthetische olefinisch ungesättigte Comonomere zugesetzt werden.

Bei zweikomponentigen Systemen werden die beiden Reaktionspartner erst unmittelbar vor der Reaktion gemischt. Beispielsweise können carboxylgruppenhaltige bzw. Carbonsäureanhydridhaltige Triglyceride mit epoxidierten Fetten und Ölen zur Reaktion gebracht werden, gegebenenfalls können in wechselnden Mengen synthetische Epoxide zugesetzt werden.

In ähnlicher Weise lassen sich die carboxylgruppenhaltigen bzw. carboxylanhydridgruppenhaltigen Triglyceride mit Fettaminen aushärten.

Die carboxylgruppenhaltigen bzw. carboxylanhydridgruppenhaltigen Triglyceride können auch mit hydroxidfunktionellen Fettstoffen im Wege einer Veresterung umgesetzt werden, hierzu kann der Zusatz von an sich bekannten Veresterungskatalysatoren notwendig sein.

Epoxidierte Triglyceride, gegebenenfalls unter Zusatz von synthetischen Epoxidien können auch mit Fettamiden, gegebenenfalls unter Zusatz von niedermolekularen synthetischen Polyaminen ausgehärtet werden.

Eine weitere Möglichkeit, das Matrixmaterial der erfindungsgemäßen oleochemischen Duroplasten zu modifizieren, besteht in der Herstellung von Polymerblends mit thermoplastischen Polymeren wie z. B. Polyethylen, Polypropylen sowie deren Copolymerisate, Polystyrol sowie Styrolcopolymeren oder auch thermoplastische Materialien natürlichen Ursprungs wie z. B. thermoplastische Stärke, Polyester von Hydroxycarbonsäuren (Biopol), Celluloseacetat.

Weiterhin können den Verbundwerkstoffen an sich bekannte weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden, hierzu gehören Flammenschutzmittel, Farbpigmente, UV-Absorber sowie organische und/oder anorganische Füllstoffe. Als anorganische Füllstoffe eignen sich natürliche und synthetische Kieselsäuren (Aerosiltypen auch hydrophobiert, Amosiltypen, Zeolithe wie Sasil und Flavith D (Geruchsabsorber der Fa. Degussa), silikatische Mikrohohlkugeln (Fillite der Fa. Omya) und natürliche Silikate wie Betonite, Montmorillonite, Talk, Kaolinit und Wollastonit. Geeignete Farbpigmente sind beispielsweise Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid und Ruß. Verschiedene Rußtypen (Furnaceruße, Gasruße z. B. Printex 60 Fa. Degussa) färben schon in geringen Konzentrationen das Bauteil schwarz ein und schützen es gegen UV-Strahlen. Die Einsatzkonzentration der Hilfsstoffe liegt bei 0,1 bis 5 Gew.-%.

Organische Füllstoffe sind beispielsweise Stärke und Stärkederivate, Weizenproteine, Cellulosepulver und Chitin-Chitosanpulver.

Obwohl die vorgenannten oleochemischen Duroplasten auch mit synthetischen Fasern wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Metallfasern und dgl. zu Faserverbundwerkstoffen verarbeitet werden können, werden erfindungsgemäß vorzugsweise

Naturfasern eingesetzt. Dabei können diese Naturfasern in Form von Kurzfasern, Garnen, Rovings oder vorzugsweise textile Flächengebilde in Form von Vliesen, Nadelvlies, Wirtvliesen, Geweben, Gelegen oder Gewirken auf der Basis von Flachs-, Hanf-, Stroh-, Holzwolle-, Sisal-, Jute-, Kokos-, Ramie-, Bambus-, Bast-, Cellulose-, Baumwoll- oder Wollfasern, Tierhaaren oder Fasern auf Basis von Chitin/Chitosan oder deren Kombination eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffe können dabei nach allen bekannten Herstellungstechnologien zu Formkörpern verarbeitet werden. Allen diesen bekannten Herstellungstechnologien von Formkörpern ist gemeinsam, daß die Ausgangswerkstoffe Faser und Matrix zu einer Formmasse zusammengeführt werden, welche auf, in oder zwischen festen Formwerkzeugen zu einem Verbund aushärten. Dabei wird der Faser-Ausgangswerkstoff in eine ungehärtete Matrixmasse des Duroplasten eingebracht und durch einen Verdichtungs Vorgang völlig mit diesem noch niedrigviskosen duroplastischen Harz benetzt und umhüllt. Die Art des einzubringenden Fasermaterials bestimmt daher maßgeblich das zu verwendende Herstellungsverfahren. So kann z. B. kein Verstärkungsmaterial in Form von Gewebe in einem Extrusionsverfahren eingesetzt werden. Kurzfasern eignen sich hingegen sehr gut für Extrusionsverfahren oder Spritzapplikationen von Matrix/Fasergemischen. Letzteres wird vorzugsweise bei einkomponentig formulierten Systemen angewandt. Auch die Matrixwahl wird durch das Herstellungsverfahren bestimmt, z. B. durch die Viskosität der duromeren Mischung vor der Aushärtung.

Die Wahl des geeigneten Matrixwerkstoffes wiederum richtet sich nach der Faserart, dem Faservorprodukt und nicht zuletzt nach der Abbindegeschwindigkeit und der Flächengröße. Die Durchtränkung der Faser und der Härtezyklus der Matrix bestimmen sowohl die Qualität des Verbundes als auch die Verbindung der Schichten untereinander, insbesondere die der interlaminaren Festigkeit.

Als erfindungsgemäß einsetzbare Herstelltechnologien seien beispielhaft genannt das Pultrusionsverfahren, Fertigung nach der Wickeltechnik, Preßtechnik, Vakuumtechnik, differential pressure-resin transfer moulding (DP-RTM), resin transfer moulding (RTM), prepreg-Technik.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger Beispiele näher erläutert. Wenn nicht anders angegeben, sind bei den Zusammensetzungen alle Mengenangaben Gew.-%.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung des Ringöffnungsproduktes

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler werden 260 g Edenol D81 (epoxidiertes Sojaöl, Henkel, Epoxidgehalt: 6,63 %), 155,3 g Acrylsäure und 1,66 g 2,5 Di-tert-Butylhydrochinon eingewogen und unter Rühren und Durchleiten von 15 l/h Luft auf 120 °C erwärmt. Die Reaktion springt exotherm an, was sich durch einen Temperaturanstieg bis 140 °C bemerkbar macht. Man läßt insgesamt 6 h reagieren, gezählt ab dem Erreichen von 120 °C. Anschließend destilliert man unter Durchleiten von 15 l/h Luft bei 120 °C und 100 mbar die überschüssige Acrylsäure ab (ca. 2h).

Man erhält ein gelbes, viskoses Produkt, mit einem Epoxy-Gehalt < 0,2 %, einer Säurezahl < 50 und einer Viskosität von ca. 45000 mPas bei 20 °C.

Der Polymerisationsinhibitor 2,5 Di-tert-Butylhydrochinon kann z. B. gegen α -Tocopherol ausgetauscht werden.

Beispiel 2: Mischung des Reaktiv-Harzes (Monomermischung)

- 97 % Addukt epoxidiertes Sojaöl/Acrylsäure gemäß Beispiel 1 (enthält 4,1 % freie Acrylsäure)
- + 3 % freie Acrylsäure
- + 2 % tert-Butylper-(3,3,5 trimethylhexanoat)

Diese Mischung wird für 10 bis max. 30 min bei 200 °C in den Trockenschrank gestellt und ausgehärtet. Das Polymer zeigt keine Adhäsion an Teflonplatten, an

Sitkablechen haftet es geringfügig. Zur Verhinderung eventuell auftretender Haftung an anderen Oberflächen lassen sich handelsübliche Trennmittel einsetzen.

Je nach gewünschter Verarbeitungstemperatur kann das Peroxid gegen ein schneller zerfallendes ausgetauscht werden. Die mechanischen Eigenschaften ändern sich dadurch nicht.

Das Harz läßt sich in bestehenden Verarbeitungsmaschinen (Pressen, Extrudern, Tränkwalzen) problemlos verarbeiten.

Beispiel 3: Verbundwerkstoffe

Zur weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften werden Fasern in das Harz mit eingeschlossen und zusammen ausgehärtet. Dabei liegen die Fasern als Wirrvlies mit einer Masse von 200 bis 2000 g/m² vor.

Folgende mechanische Eigenschaften werden mit dem Harz des Beispiels 2 und 37 % Flachsfaseranteil erreicht:

Zugfestigkeit	$\sigma_{z, Br}$:	43 N/mm ²
E-Modul	E_z :	7207 N/mm ²
Dehnung	$\epsilon_{z, Br}$:	0,9 %

Beispiel 4: Synthese Addukt Rizinusöl (gehärtet) Maleinsäureanhydrid (Addition an OH-Gruppe)

In einem 500 ml 3-Hals Rundkolben werden 300 g Loxiol G15 (Lieferant Fa. Henkel, gehärtetes Ricinusöl, VZ 179) eingewogen und bei 80 °C aufgeschmolzen. Für 1 h wird das Fett im Vakuum bei 20 mbar getrocknet. Anschließend werden 62,05 g

Maleinsäureanhydrid zugegeben, auf 150 °C aufgeheizt und mit Stickstoff überschleiert. Reaktionszeit 3 h. Anfänglich bilden sich zwei Phasen, welche mit der Zeit verschwinden. Eine leichte Exothermie war zu beobachten. Nach 3 h wird erneut Vakuum (20 mbar) angelegt, um nicht reagiertes Maleinsäureanhydrid abzutrennen.

Analytik:	freies Maleinsäureanhydrid:	1,4 %
	freies Rizinusöl:	28 %
	Rizinolfettsäure:	2,9 %
	andere FS:	1,2 %
	Glycerin	0,9 %

Produkt viskos, braun, trüb.

Beispiel 5: Synthese Addukt hydroxylgruppenhaltiges Leinöl Maleinsäureanhydrid

Hydroxiliertes Leinöl

28,6 g Edenol B316 (Leinölepoxid, Fa. Henkel) werden in einem Laborautoklaven (300 ml Volumen) mit 171,4 g Wasser verrührt, dreimal mit Stickstoff gespült und für 3 h bei 220 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde der Ansatz bei 90 °C und 20 mbar am Rotavapor eingedampft. Restepoxidgehalt: 0,05 %.

Adduktherstellung

78,6 g des hydroxylierten Leinöls wurden mit 69,8 g Maleinsäureanhydrid wie im Beispiel 1 beschrieben umgesetzt.

Beispiel 6: Aushärtung von Anhydrid-Addukten mit Epoxiden

Reaktionsprodukt aus Beispiel 4 (49,4 %) wurde mit Edenol B316 (Leinölepoxid) (50,6 %) verrührt, auf ein Flachsflied (Anteil 35 % am Gesamtverbund) aufgebracht und bei 200 °C 30 bar Anpreßdruck für 10 min vernetzt.

Zugversuch nach DIN 53455

Zugfestigkeit: 16,4 MPa

Dehnung b. Max: 0,88 %.

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 6 wurde das Reaktionsprodukt nach Beispiel 5 (37 %) mit Edenol B316 (63,0 %) verrührt, auf ein Flachsvlies (Anteil 35 % am Gesamtverbund) aufgebracht bei 200 °C 30 bar Anpreßdruck für 10 min vernetzt.

Zugversuch nach DIN 53455

Zugfestigkeit: 40,7 MPa

Dehnung b. Max: 2 %

Beispiele 8 bis 16

Analog zu Beispiel 2 wurden Mischungen von Reaktiv-Harzen (Monomermischungen) aus dem Ringöffnungsprodukt gemäß Beispiel 1, Comonomeren und 2 % tert-Butylper-(3,3,5-Trimethylhexanoat) hergestellt. Aus diesen wurden Prüfkörper für Zugfestigkeitsversuche gemäß DIN 53455 hergestellt.

Wie aus den Zugfestigkeits-, Reißfestigkeits- und Dehnungswerten ersichtlich ist, haben diese ausgehärteten Reaktiv-Harze hervorragende mechanische Eigenschaften. Auch die Herstellung von Verbundmaterialien analog zu Beispiel 6 bzw. 7 führte zu Verbundwerkstoffen mit ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften.

Beispiel 17

Analog zu Beispiel 1 wurde ein acrylatmodifiziertes, epoxidiertes Leinöl (Photomer 3082, Firma Henkel) mit 2 % tert-Butylper-(3,3,5 Trimethylhexanoat) versetzt und zu Prüfkörpern für einen Zugfestigkeitsversuch nach DIN 53455 ausgehärtet. Dabei wurden folgende Festigkeitswerte gemessen:

Zugfestigkeit:	4,843 MPa
Dehnung b. Max:	2,8 %
Reißfestigkeit:	4,58 MPa
Reißdehnung:	2,64 %.

Beispiel 18

66 kg Lein-Standöl und 23,1 kg Maleinsäureanhydrid (MSA) wurden unter Rühren und Stickstoffüberleitung auf 200 °C aufgeheizt und 7 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Während der gesamten Reaktionszeit wurde Stickstoff übergeleitet. Es entstand ein rotbraunes, klares, viskoses Maleinsäureanhydrid-Addukt.

In einem Härtingsversuch wurden 558 g dieses Maleinsäureanhydrid-Adduktes mit 27,9 g Polyethylenglykol 300 gemischt und 16 Stunden bei 80 °C in einem Aluschälchen ausgehärtet. Es entstand ein gut ausgehärteter Film.

Beispiel 19

Analog zu Beispiel 18 wurde ein MSA-Addukt aus 66 kg Sojaöl und 23,1 kg MSA hergestellt. 559 g dieses MSA-Adduktes wurden mit 121,1 g Dibenzoylperoxid ver-

setzt und 12 Stunden auf 100 °C erhitzt. Es entstand ein brauner fester, leicht spröder Film.

Beispiel 20

Umsetzung von Fettmaleinaten mit Fettepoxiden

35,5g des Leinöl/MSA-Adduktes gemäß Beispiel 18 wurden mit 14,6 g epoxidiertem Leinöl und 0,2 g N-Methylimidazol versetzt und gemischt. In einem Aluminiumschälchen wurde bei 80 °C 3,5 Stunden erwärmt. Es entstand ein hellbrauner, harter, leicht spröder Formkörper.

Beispiel 21

Analog zu Beispiel 20 wurde ein Leinöl/MSA-Addukt im Gewichtsverhältnis 10:5,5 hergestellt. 29,5 g von diesem MSA-Addukt wurden mit 14,6 g epoxidierten Leinöl versetzt und 5 Stunden bei 80 °C ausgehärtet. Es entstand ein orangefarbener, sehr harter, wenig spröder Formkörper.

Beispiel 22

Ein Sojaölfettsäure/MSA-Addukt (Gewichtsverhältnis 10:3,5) wurde hergestellt. 30g dieses Adduktes wurden mit 13,9 g epoxidiertem Leinöl und 0,2 g N-Methylimidazol versetzt und 1 Stunde bei 150 °C ausgehärtet. Es entstand ein gelber, leicht trüber, flexibler und elastischer Formkörper.

Beispiel 23

Umsetzung von Fettmaleinaten mit Bisphenol-A-Diglycidylether (Beispiel für Kombination eines Fettstoffes mit einem synthetischen Epoxid)

30,0 g eines Leinölfettsäure/MSA-Adduktes (Gewichtsverhältnis 10:6,67) wurden mit 27,8 g Bisphenol-A-Diglycidylether und 0,2 g N-Methylimidazol versetzt und 1 Stunde auf 150 °C erhitzt. Es entstand ein dunkelbrauner, harter, klarer Formkörper.

Beispiel 24

Herstellung von Fettaminen:

763,6 g Epoxystearinsäuremethylester und 1731,8 g Dipropylentriamin wurden zusammen in einem Dreihalskolben aufgeheizt. Das entstehende Methanol wurde bis 200 °C über einen Wasserabscheider abdestilliert (100 ml). Es wurde 5 Stunden bei 200 °C nachgerührt, wobei eine gelbe, klare Flüssigkeit entstand. Im Hochvakuum wurde der Überschuß des Amins bis 200 °C im Sumpf bei 0,08 mbar abdestilliert. Es entstand eine gelb-orange, viskose, klare Substanz (Fettamin A).

In gleicher Weise wurden 841,4 g Ethylendiamin in einem Dreihalskolben vorgelegt und bei 100 bis 130 °C wurden innerhalb einer Stunde 855,1 g epoxidiertes Sojaöl zugetropft. Anschließend wurde 5 Stunden lang bei 125 bis 130 °C weiter reagiert und anschließend im Vakuum bei 150 °C das überschüssige Amin abdestilliert. Es entstand eine hellbraune, pastöse Substanz (Fettamin B).

10,0 g des Fettamins A wurden mit 17,1 g Leinöl/MSA-Addukt (10:11,1) gemischt und bei 150 °C in einem Aluminiumbecher ausgehärtet. Es entstand sofort ein fester Formkörper.

In gleicher Weise wurden 25,0 g Fettamin B mit einem Sojaöl/MSA-Addukt (10:3,5) in einem Aluminiumbecher gemischt. Es trat sofort Polymerisation ein und es entstand ein fester Formkörper.

Beispiel 25

46,2 g eines Sojaöl/MSA-Adduktes (10:3,5) wurden mit 3,4 g Diethylentriamin in einem Aluminiumbecher vermischt. Es trat sofort Polymerisation ein und es entstand ein gelb gefärbter Formkörper.

Beispiel 26

244,3 g epoxidiertes Sojaöl wurden mit 287,7 g Dimerfettsäure und 0,2 g Trifluormethansulfonsäure gemischt und 1 Stunde bei 85 °C erwärmt. Es entstand ein fester, flexibler Formkörper.

Die Beispiele 18 bis 26 zeigen, daß eine Vielzahl von oleochemischen Reaktionsprodukten als ein- oder zweikomponentige duroplastische Matrixpolymere geeignet sind, die sich in hervorragender Weise mit entsprechenden Naturfasermaterialien zu Verbundwerkstoffen verarbeiten lassen.

Patentansprüche

1. Faserverbundwerkstoff auf der Basis von Naturfasern und einem Matrixmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial im wesentlichen aus oleochemischen Duroplasten besteht.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oleochemischen Duroplaste auf der Basis von epoxidierten Fettstoffen aufgebaut sind.
3. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oleochemischen Duroplaste aus Ringöffnungsprodukten der epoxidierten Fettstoffe mit kurzkettigen olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und ggf. weiteren olefinisch ungesättigten Comonomeren aufgebaut sind.
4. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigten Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Mischungen ausgewählt sind.
5. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Comonomeren aus der Gruppe gebildet aus ungesättigten Carbonsäuren gemäß Anspruch 4, deren Ester von C₁- bis C₃₀-Alkoholen, vorzugsweise von C₁₀- bis C₂₂-Alkoholen sowie Allylestern, oder Vinylestern wie Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylversat, Vinylaurat oder Styrol, Divinylbenzol oder deren Mischungen ausgewählt werden.
6. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oleochemischen Duroplaste auf der Basis von anhydridisch modifizierten Fettsäuren aufgebaut sind, wobei diese durch En-Reaktion oder Diels-Alder-Reak-

tion von ungesättigten Anhydriden an isolierte und/oder konjugierte Doppelbindungen der Ausgangsfettsäuren hergestellt werden.

7. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oleochemischen Duroplaste aus Umsetzungsprodukten von hydroxylgruppenhaltigen Fettstoffen mit Carbonsäureanhydriden aufgebaut sind.
8. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäureanhydride aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Bersteinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, 4-Cyclohexan-1,2-dicarbonensäureanhydrid und Naphtalin-1,8-dicarbonensäureanhydrid, Nadinsäureanhydrid oder deren Mischungen ausgewählt werden.
9. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxylgruppenhaltige Fettstoffe hydroxylgruppenhaltige oder hydroxylierte Triglyceride, Diglyceride, Dimerdirole oder deren Mischungen verwendet werden.
10. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial zweikomponentig aufgebaut ist, wobei die erste Komponente ein Carboxylgruppen- und/oder carbonsäureanhydridgruppenhaltiges Fettstoff-Derivat ist und die zweite Komponente ein niedermolekulares Polyol, ein hydroxylgruppenhaltiger Fettstoff, ein synthetisches Polyepoxid und/oder ein epoxidgruppenhaltiger Fettstoff ist.
11. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial zweikomponentig aufgebaut ist, wobei die erste Komponente den epoxidierten Fettstoff und ggf. ein synthetisches Polyepoxid enthält und die

zweite Komponente ein synthetisches Carbonsäureanhydrid, eine synthetische Polycarbonsäure, ein synthetisches Polyamin oder ein aminogruppenhaltiger Fettstoff ist.

12. Verbundwerkstoffe nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Naturfasern, Kurzfasern, textile Flächengebilde in Form von Vliesen, Nadelvlies, Wirtvliesen, Geweben oder Gewirken auf der Basis von Flachs-, Hanf-, Stroh-, Holzwolle-, Sisal-, Jute-, Kokos-, Ramie-, Bambus-, Bast-, Cellulose-, Baumwoll- oder Wollfasern, Tierhaaren oder Fasern auf Basis von Chitin/Chitosan oder deren Kombination verwendet werden.
13. Verwendung der Verbundwerkstoffe nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Bauteilen für den Fahrzeugbau, den Flugzeugbau, die Bauindustrie, den Fensterbau, die Möbelindustrie, die Elektroindustrie, Sportgeräte, Spielzeuge, den Maschinen- und Apparatebau, die Verpackungsindustrie, die Landwirtschaft oder die Sicherheitstechnik.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J5/04 C08L63/08

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 7 C08J 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 ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 27 165 A (PREFORM GMBH) 9 January 1997 (1997-01-09) claims 1-18; examples 1,2,4,8-10 ---	1-13
X	WARTH H ET AL: "POLYESTER NETWORKS BASED UPON EPOXIDIZED AND MALEINATED NATURAL OILS" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 249, 1 July 1997 (1997-07-01), pages 79-92, XP000697932 ISSN: 0003-3146 cited in the application the whole document --- -/--	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^o 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

1 October 1999

Date of mailing of the international search report

13/10/1999

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

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05208

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 634 433 A (BAYER AG) 18 January 1995 (1995-01-18) cited in the application claims 1,7,8; examples 1,2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05208

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19627165 A	09-01-1997	HR 970014 A	30-04-1999
		AU 6353096 A	05-02-1997
		BG 102153 A	31-08-1998
		CA 2224714 A	23-01-1997
		CN 1195357 A	07-10-1998
		CZ 9704177 A	13-05-1998
		WO 9702307 A	23-01-1997
		EP 0836627 A	22-04-1998
		HU 9802994 A	28-04-1999
		PL 324348 A	25-05-1998
		SI 9620102 A	31-10-1998
		SK 1598 A	09-09-1998
		EP 0634433 A	18-01-1995
AT 161274 T	15-01-1998		
AU 677060 B	10-04-1997		
AU 6740894 A	19-01-1995		
BR 9402678 A	02-05-1995		
CA 2127669 A	13-01-1995		
CN 1102421 A	10-05-1995		
DE 59404808 D	29-01-1998		
ES 2110148 T	01-02-1998		
FI 943267 A	13-01-1995		
JP 7090044 A	04-04-1995		
NO 942596 A	13-01-1995		
ZA 9404998 A	21-02-1995		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 99/05208

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J5/04 C08L63/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J 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.
X	DE 196 27 165 A (PREFORM GMBH) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Ansprüche 1-18; Beispiele 1,2,4,8-10 ---	1-13
X	WARTH H ET AL: "POLYESTER NETWORKS BASED UPON EPOXIDIZED AND MALEINATED NATURAL OILS" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, Bd. 249, 1. Juli 1997 (1997-07-01), Seiten 79-92, XP000697932 ISSN: 0003-3146 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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	
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden	
"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)	"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	
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. Oktober 1999		13/10/1999
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 Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05208

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 634 433 A (BAYER AG) 18. Januar 1995 (1995-01-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7,8; Beispiele 1,2 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19627165 A	09-01-1997	HR 970014 A	30-04-1999
		AU 6353096 A	05-02-1997
		BG 102153 A	31-08-1998
		CA 2224714 A	23-01-1997
		CN 1195357 A	07-10-1998
		CZ 9704177 A	13-05-1998
		WO 9702307 A	23-01-1997
		EP 0836627 A	22-04-1998
		HU 9802994 A	28-04-1999
		PL 324348 A	25-05-1998
		SI 9620102 A	31-10-1998
		SK 1598 A	09-09-1998
		EP 0634433 A	18-01-1995
AT 161274 T	15-01-1998		
AU 677060 B	10-04-1997		
AU 6740894 A	19-01-1995		
BR 9402678 A	02-05-1995		
CA 2127669 A	13-01-1995		
CN 1102421 A	10-05-1995		
DE 59404808 D	29-01-1998		
ES 2110148 T	01-02-1998		
FI 943267 A	13-01-1995		
JP 7090044 A	04-04-1995		
NO 942596 A	13-01-1995		
ZA 9404998 A	21-02-1995		